



Title	高周波イオンプレーティング法による薄膜形成に関する研究
Author(s)	柏木, 邦宏
Citation	大阪大学, 1986, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/1445">https://hdl.handle.net/11094/1445</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

高周波イオンプレーティング法による  
薄膜形成に関する研究

柏 木 邦 宏

# 目 次

## 第1章 序 論

§ 1.1 緒 言 .....	1
§ 1.2 イオンプレーティング法による薄膜形成技術の研究の趨勢 .....	5
1.2.1 直流イオンプレーティング (D C Ion Plating) .....	6
1.2.2 高周波イオンプレーティング (R F Ion Plating) .....	7
1.2.3 その他のイオンプレーティング .....	7
§ 1.3 反応性イオンプレーティング法による薄膜形成技術の研究の趨勢 .....	8
1.3.1 化学反応による化合物薄膜の形成 .....	8
1.3.2 窒化物薄膜の研究 .....	9
1.3.3 その他の化合物薄膜 .....	12
§ 1.4 結 言 .....	13
第1章 参考文献 .....	14

## 第2章 高周波イオンプレーティング装置

§ 2.1 緒 言 .....	17
§ 2.2 高周波イオンプレーティング装置 .....	17
2.2.1 装置の概要 .....	17
2.2.2 実験方法 .....	18
§ 2.3 装置内の諸特性 .....	19
2.3.1 放電特性 .....	19
2.3.2 カソード電流特性 (イオン電流) .....	23

2.3.3 基板温度上昇特性	25
2.3.4 膜の付着強度	26
§ 2.4 放電中の電子温度の測定	27
2.4.1 Ar ガス圧依存性	29
2.4.2 高周波電力依存性	30
2.4.3 反応性ガスの電子温度	31
2.4.4 測定結果の検討	31
§ 2.5 結 言	33
第2章 参考文献	34

### 第3章 高周波イオンプレーティングによる薄膜形成

§ 3.1 緒 言	35
§ 3.2 ガスプラズマ中の薄膜形成	36
3.2.1 電気抵抗におよぼす影響	36
3.2.2 膜厚におよぼす影響	37
§ 3.3 薄膜形成初期過程におよぼすイオン効果	40
3.3.1 実験装置	40
3.3.2 実験方法	41
3.3.3 実験結果と検討	42
(a) 真空蒸着膜とイオンプレーティング膜	42
(b) 二重蒸着効果	46
(c) 基板電位効果	48
§ 3.4 イオンの存在と膜のモルホロジー	49
3.4.1 イオン効果	49

3.4.2 ガス圧効果 .....	50
3.4.3 基板電位効果 .....	51
3.4.4 Figure of Merit of Morphology (FOM) .....	52
<b>§ 3.5 イオンプレーティングにおけるプラズマ効果 .....</b>	<b>55</b>
<b>§ 3.6 結 言 .....</b>	<b>57</b>
第3章 参考文献 .....	59

#### 第4章 低温プラズマ中の化学反応過程

<b>§ 4.1 緒 言 .....</b>	<b>61</b>
<b>§ 4.2 低温プラズマにおける粒子の励起過程 .....</b>	<b>61</b>
4.2.1 気相における分子のイオン化反応 .....	61
(1) 電子衝撃イオン化 .....	62
(2) 光イオン化 .....	62
(3) 熱イオン化 .....	63
(4) 化学イオン化 .....	63
<b>§ 4.3 化合物薄膜形成時における化学反応過程 .....</b>	<b>64</b>
4.3.1 実験方法 .....	64
4.3.2 反応性高周波イオンプレーティングにおける化学反応過程 .....	65
4.3.3 化学熱力学によるエネルギー計算 .....	67
<b>§ 4.4 結 言 .....</b>	<b>69</b>
第4章 参考文献 .....	70

## 第5章 反応性高周波イオンプレーティングによるA & N薄膜の形成

§ 5.1 緒 言 .....	71
§ 5.2 A & N膜の形成 .....	72
5.2.1 実験装置 .....	72
5.2.2 基板の前処理 .....	72
5.2.3 実験方法 .....	72
§ 5.3 実験結果と検討 .....	73
5.3.1 反応効果 .....	73
5.3.2 赤外分光特性 .....	74
5.3.3 電子顕微鏡観察による膜構造 .....	74
(1) N <sub>2</sub> ガス中でのA & N膜の形成 .....	74
(2) NH <sub>3</sub> ガス中でのA & N膜の形成 .....	77
§ 5.4 A & N膜の結晶構造 .....	81
§ 5.5 A & N膜のエピタキシー .....	85
§ 5.6 結 言 .....	86
第5章 参考文献 .....	87

## 第6章 反応性高周波イオンプレーティングによるCr-N系薄膜の形成

§ 6.1 緒 言 .....	88
§ 6.2 Cr-N系膜の形成 .....	88
6.2.1 Cr-N膜の物性 .....	88
6.2.2 実験方法 .....	89

6.2.3 成膜後の諸物性の測定	90
§ 6.3 実験結果 91	
6.3.1 反応効果	91
6.3.2 X線回折と電子線回折による結晶構造解析	92
(1) X線回折による結晶構造解析	92
(2) 電子線回折による結晶構造解析	95
6.3.3 基板電位効果	97
6.3.4 膜の硬さと成膜速度	100
6.3.5 膜の組成と特性	101
6.3.6 膜構造と結晶構造	102
§ 6.4 結 言 108	
第6章 参考文献	109

第7章 反応性高周波イオンプレーティングによる  
Fe-N系磁性薄膜の形成

§ 7.1 緒 言	111
§ 7.2 Fe-N系金属の物性 111	
7.2.1 Fe-N系金属の相図と生成法	111
7.2.2 Fe-N系金属の結晶構造と磁気特性	113
§ 7.3 実験方法 114	
7.3.1 実験装置および方法	114
§ 7.4 実験結果と検討 115	
7.4.1 N <sub>2</sub> ガス中で形成されたFe-N膜	115
(1) FeとN <sub>2</sub> の反応効果	115

(2) 基板温度効果 .....	116
(3) 高周波電力と基板電位効果 .....	118
7.4.2 NH <sub>3</sub> ガス中で形成された Fe-N 膜 .....	119
(1) Fe と NH <sub>3</sub> の反応効果 .....	119
(2) 高周波電力効果 .....	120
(3) 基板電位効果 .....	121
7.4.3 膜構造におよぼす基板の影響 .....	123
7.4.4 Fe-N 膜の磁気特性 .....	123
(1) N <sub>2</sub> ガス中で形成された膜の磁気特性 .....	126
(2) NH <sub>3</sub> ガス中で形成された膜の磁気特性 .....	127
(3) 基板電位と磁気特性 .....	128
7.4.5 斜め蒸着効果 .....	129
<b>§ 7.5 結 言 .....</b>	<b>131</b>
<b>第7章 参考文献 .....</b>	<b>132</b>

## 第8章 結 論

<b>結 論 .....</b>	<b>134</b>
<b>謝 辞 .....</b>	<b>138</b>

## 発表論文一覧

### 参考資料 (ASTMカード)

## § 1.1 緒 言

従来の薄膜形成技術のうち、気相から形成する方法には、物理的手法を利用した Physical Vapor Deposition と、化学反応を利用した Chemical Vapor Deposition とがある。

Physical Vapor Deposition は、成膜方式、付着粒子の運動エネルギーから分類すると、表 1.1 に示すようになる。

一方、Chemical Vapor Deposition は、ガス圧、エネルギー供給方式から分類すると、表 1.2 に示すようになる。

Physical Vapor Deposition の中でも、真空蒸着ならびにスパッターによる薄膜形成技術は、古くから多くの研究報告や、それらを利用した種々の製品もえられている。それに比較しがスイオンや金属イオンなどを含めた広義の励起粒子を使う薄膜形成技術が、1970年代に入ってから用いられるようになった。これは従来から有る薄膜形成技術より多くの長所を持つためと考えられる。

また Chemical Vapor Deposition の中でも、従来は熱エネルギーを主に利用した CVD 法が主流を占めてきたが、これによる成膜が、半導体素子製造分野で利用されるに従い、より低温中の薄膜形成の立場から、ガスプラズマを利用したプラズマ CVD 法に取って代わるようになった。以上のようなことから、物理的、化学的両手段による薄膜形成技術は、その系が熱的に非平衡状態を有する低温プラズマ（以後本論文では、特に断わらない限り、「プラズマ」と記す）や、金属イオン、励起粒子を利用することにより、より低温のプロセスに移行しつつある。

大多数の付着粒子が電気的中性である真空蒸着に比較し、プラズマ中のイオン、励起粒子などを積極的に薄膜形成に用いたことは、非常に画期的なことである。これらはいずれもプラズマ中のプロセスであり、真空蒸着における薄膜形成とはかなり様相を異にした新しい技術と言える。プラズマプロセスの効果は、蒸発粒子のイオン化と基板の表面処理効果が主であるが、基板上に形成された薄膜の単結晶化や化合物薄膜の形成にも有効である。したがって CVD 法もプラズマを利用したプラズマ CVD 法が行われるようになった。

イオンが含まれることにより、薄膜の構造や結晶方位が改良される事は、エピタキシー (epitaxy) の本質にも触れることであり、薄膜形成過程における物理現象の解明にも大きな意味を持っている。

本研究は、物理的手法を利用した新しい薄膜形成技術として、低圧気体の高周波放電を利用し

表1.1 Physical Vapor Deposition 法の分類

薄膜形成方式	運動エネルギー	プラズマ法 (ガスプラズマを利用)	イオンビーム法 (高真空中でイオンを利用)
真空蒸着	0.1 eV ～約1 eV程度		・分子線エピタキシー
Sputter	約10 eV (数 eV ～約100 eV)	・スパッター ・反応性スパッター	・イオンビームスパッター
Ion Plating	約10 eV ～数100 eV)	・直流イオンプレーティング ・高周波イオンプレーティング ・反応性イオンプレーティング ・活性化反応蒸着法 ・HCD法	・イオンビーム蒸着 ・クラスターイオンビーム 蒸着 ・イオンビームエピタキシー 法

表1.2 Chemical Vapor Deposition 法の分類

CVDの種類	ガス圧 (Torr)	エネルギー 供給方式	
常圧CVD	760	熱エネルギー	・初期のCVD
減圧CVD	0.1～1	熱エネルギー	・量産性に優れる
プラズマCVD	0.1～1	プラズマのエネルギー	・薄膜形成の低温化が可能
レーザーCVD	数100	光エネルギー	・レーザーのエネルギーを熱に変換し、化学反応に利用
光CVD	1～5	光エネルギー	・ガスの種類により、光の波長を変えて、吸収させる。

た高周波イオンプレーティング法の開発と、それによる薄膜形成過程における諸現象ならびに効果について検討し、さらに熱的に非平衡状態にあるプラズマの特長を利用した反応性高周波イオンプレーティング法により、窒化物薄膜の形成を行ない、えられた膜の物性ならびに構造を明らかにすることを目的としている。

第1章では、プラズマを利用した薄膜形成技術の研究状況について概要を述べ、イオンプレーティングによる成膜法を、ガスプラズマを利用した方式、イオンビームを利用した方式に二分類し、各々について概観する。

また反応性ガスを利用したイオンプレーティングの特長を生かした反応性イオンプレーティングによる薄膜形成の研究の趨勢をも概観し、本研究のテーマの位置付けと検討課題を明らかにする。

第2章では「高周波イオンプレーティング装置」と題し、本研究に使用する装置について原理を述べるとともに、装置内の基礎的な放電特性やカソード電流特性を測定し、安定なプラズマを維持するための因子の把握を行う。

さらに本研究に使用するガス圧力範囲内における放電中の電子温度を、Langmuir Probe法により求め、放電内の電子やガスの状態について検討を行う。

第3章では「高周波イオンプレーティングによる薄膜形成」と題し、本論文の主題とする薄膜形成について、従来からの真空蒸着と比較しながら、高周波イオンプレーティングの特徴を明確にする。まず薄膜形成をプラズマ中で行った時の成膜中における諸特性を示す。薄膜形成初期過程を、透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope, TEM) を用いて観察し、真空蒸着でえられた薄膜との違いを明確にし、薄膜の構造決定や結晶性について明らかにする。また膜厚が比較的厚いところの内部構造と表面状態を、走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM) で観察し、薄膜成長過程におよぼす成膜条件の影響を検討する。この実験に使用した材料は、主にAuであるが、他にも2、3の金属や酸化物も使用する。

イオンプレーティングは、薄膜形成時において、ガスイオン、金属イオン、励起粒子、など真空蒸着では存在しない各種のエネルギーを持った粒子が薄膜形成に影響を及ぼし、中でもイオンによる影響が著しい。したがって薄膜形成過程におけるイオンの効果を、Au薄膜を使って調べ、イオンの存在とエピタキシー (epitaxy) についても考察を行う。

第4章では、「低温プラズマ中の化学反応過程」と題し、第5章から第7章までを、窒化物薄膜形成について述べるための導入部としてイオンプレーティングの化学反応について調べる。

反応性ガス中での高周波イオンプレーティング (反応性高周波イオンプレーティング) におい

て、窒素ガスのプラズマ化により、励起したガス分子やイオンが蒸発金属粒子との間で起こす化学反応過程を、成膜実験から推測し考察する。

さらに化合物薄膜形成過程における化学反応の目安となるエンタルピーとギブスエネルギーを、簡単な化学熱力学によるエネルギー計算から求め、実験結果と比較検討を行う。

第5章では「反応性高周波イオンプレーティングによるAlN薄膜の形成」と題し、高温電子材料の一つとして注目を浴びている窒化アルミニウム(AlN)膜の形成を行う。

AlN膜の形成は、従来は熱的CVD法によるものが大部分であったが、本研究では反応性ガスにN<sub>2</sub>とNH<sub>3</sub>を用いてAlN膜の形成を行う。

主として成膜条件と膜構造の関係をSEMと反射電子線回折(Reflection High Energy Electron Diffraction, RHEED)により調べ、特に基板に対しAlNの結晶軸(c軸)が垂直に配向していることを、電子線の入射方向を30°づつ変化させてえられる回折パターンの解析から明らかにする。膜表面には六方晶を示す六角状のAlNのFacetが形成されることをSEMにより観察する。さらにAlN膜のエピタキシーについて、基板とのミスフィットを計算するとともに考察を行う。

第6章では「反応性高周波イオンプレーティングによるCr-N系薄膜の形成」と題し、表面処理材として、耐摩耗性、耐食性に優れるCr-N系の薄膜を形成し、諸性質を調べる。Cr-N系の膜は、窒素の含有量により、 $\beta$ -Cr<sub>2</sub>N(hexagonal), CrN(cubic)の2つの結晶構造を持っている。ハードコート材としてのCr-N系の膜は、これらの窒素含有量と結晶構造が、硬さに顕著に現れる。よって成膜条件と結晶構造、硬さ、膜物性などについてX線回折、RHEED、SEMにより詳細に調べ、各々の関連性を検討する。

第7章では、「反応性高周波イオンプレーティングによるFe-N系磁性薄膜の形成」と題し、Fe-N系薄膜の形成を行うとともに、結晶構造と磁気特性について調べる。Fe-N系の化合物は、遷移金属窒化物の中でも窒素含有量により一番結晶構造の変化が多い磁性材料である。比較的窒素含有量の少ないFe<sub>4</sub>Nではfcc構造を持ち、窒素含有量が増加しFe<sub>2</sub>Nになるとhcpとorthorhombic構造が現れてくる。このような窒化物では金属原子間の結合が重要な役割を果たし、磁気的特性はこれらの金属原子が持つ電子の性質により決定する。本章でのFe-N膜は磁気テープとしての可能性をも探るため、ポリイミドフィルムとガラス基板上に成膜させ、X線回折、RHEEDによる構造解析、B-Hループによる磁気特性をも調べ、構造と特性の関連性を明らかにする。

第8章は、「結論」と題し、本研究結果を各章ごとに要約してまとるとともに、研究目的に

対する成果を総括する。

### § 1.2 イオンプレーティング法による薄膜形成技術の研究の趨勢

イオンプレーティングは、1964年Mattox<sup>1)</sup>によって発明された。当時の目的は、機械部品やベアリング等へのコーティングにおいて、湿式めっきでえられる被膜よりも耐熱性、耐食性、耐摩耗性に優れた皮膜をえることであった。その後研究が進みイオンプレーティングでえられる薄膜の性質が明らかになるにしたがい、従来からある真空蒸着、スパッタリングと異なる点が見出され、広範囲への応用が広がっている。

イオンプレーティングの定義として、基本的に蒸着技術であることを考慮し、次のように考える。「蒸発源から蒸発された粒子（原子、分子もある）の一部を何らかの方法でイオン化し（励起粒子も含む）、他の中性粒子と共に基板に入射させ薄膜形成を行う方法」である。

真空蒸着技術は、基板表面の結晶構造と蒸着物の物性との関連を求めるような問題が、主な研究対象であったが、イオンプレーティングでは、この他に粒子のイオン化の方法、イオンおよび励起粒子の化学的挙動や運動エネルギー的挙動がある。

イオンや励起粒子の生成方法から、イオンプレーティングを大別すると、

- ガスプラズマを利用した方式
- イオンビームを利用した方式

に分けられ、これらをまとめると表1.3のようになる。

個々の方式に関する詳細な説明は文献に委ね、本研究の基礎になった方式のみ概略を述べる。

表1.3 イオンプレーティング方式の分類

ガスプラズマを利用した方式	文献番号	イオンビームを利用した方式	文献番号
・直流イオンプレーティング (DC Ion Plating)	1)～13)	・クラスターイオンビーム蒸着 (Cluster Ion Beam Deposition)	26)～29)
・高周波イオンプレーティング (RF Ion Plating)	14)～17)	・イオンビームエピタキシー (Ion Beam Epitaxy)	30)～31)
・活性化反応蒸着法 (Activated Reactive Evaporation)	18)～19)	・イオンビーム蒸着 (Ion Beam Deposition)	32)～35)
・ホロー・カーボード形電子ビーム蒸着 (Hollow Cathode Discharge Deposition)	20)～25)	・イオンビームスパッタリング (Ion Beam Sputtering)	36)

### 1.2.1 直流イオンプレーティング (DC Ion Plating)

ガスプラズマを利用するイオンプレーティングの中で、一番最初に考えられた方式である。

Mattox は、真空蒸着技術に直流放電を取り入れ、蒸発源を陽極、基板を陰極とし不活性ガス (Ar, He 等) を導入して直流放電を起こし、陽極になっている蒸発源から金属を蒸発させた。この方式は、真空蒸着に比較し、蒸発金属の廻り込みが良いために、主として機械部品やベアリング等への被膜形成に用いられた。<sup>2), 3)</sup> この方式の概略図を図1.1に示す。直流放電と共に生ずるプラズマは、活性で大きい内部エネルギーを持っているため、蒸発金属がプラズマ内に入ると、すでにイオン化または励起された不活性ガス分子や電子と衝突して、蒸発粒子のイオン化現象が起こる。この現象は粒子全体に起こるのではなく、一部は<sup>4), 5), 6)</sup> イオンになり大部分は励起状態の粒子と中性粒子である。

この過程で蒸発した粒子はその元素特有の励起発光色を呈する。基板側に印加した負電位により基板付近には負グローが生じ、この領域にとび込んだ粒子は加速されて基板に付着する。この方式の放電領域は原理的に  $10^{-2}$  Torr 程度より高い圧力範囲であり、粒子の平均自由行程は数cm程度である。このため基板に対しての粒子の廻り込みは良好とされている。また真空蒸着と異なり、プラズマ中で不活性ガスのイオン衝撃による基板表面の

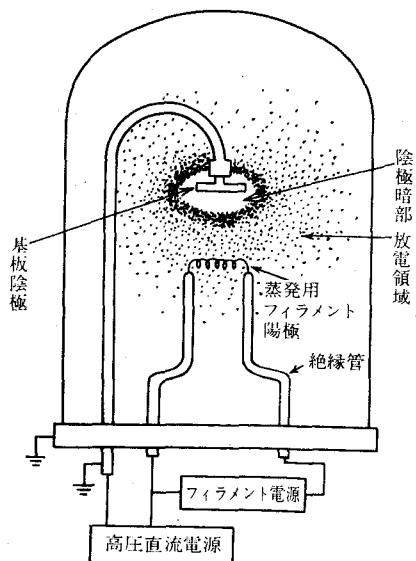


図1.1 直流イオンプレーティング装置

クリーニングが行える利点も兼ね備えている。この方法による薄膜形成に関する研究は、Mattox<sup>1) 2)</sup>やSpalvins<sup>3)</sup>らによるものが大部分であるが、Bland<sup>10)</sup>は、Uranium上にAlをイオンプレートし、100 °C、1気圧の水蒸気中で耐摩耗性を調べ、真空蒸着膜と比較し、その効果を認めている。特に基板表面近傍では、基板のUranium中へAlの拡散が起こりU-Alの合金が形成されていることを報告している。一方薄膜形成前に基板表面へイオン衝撃を行なうと、基板の表面状態がかわり、膜の密着力が増加することを指摘している報告もある。<sup>11)</sup>

### 1.2.2 高周波イオンプレーティング (RF Ion Plating)

直流イオンプレーティングよりも、高真空中で薄膜形成を目的として筆者らにより考案された方式である。<sup>14) 15) 16) 17)</sup> 原理、特性などについては第3章で詳しく述べるが、プラズマを起こし維持するのに、高周波(13.56 MHz)電界を使つたいわゆる高周波放電を利用したイオンプレーティングである。この方式は蒸着装置内に高周波コイルを設け、イオン化を行うものである。したがつてMattoxらの直流イオンプレーティングに比べ、 $10^{-5}$  Torrの高真空中でもプラズマを維持できるため、えられる膜もより滑らかで密度の高いものがえられる特長がある。またいろいろな反応性ガスを使用したイオンプレーティングについては次節において研究動向を述べる。

### 1.2.3 その他のイオンプレーティング

表1.3に示したごとく、他にも種々の方法があり、いずれもイオンや励起粒子を含んだ薄膜形成が行われている。

ガスプラズマを利用する方式では、化学反応の効率に差はあるものの、いずれの方法においても化合物薄膜の形成が行なえる利点を持っている。

一方、イオンビームを利用する方式では、基板が直接ガスプラズマに曝されず、基板表面がプラズマによるダメージを受けないことと、膜中にガス分子が浸入しないことが利点として上げられるが、一般に成膜速度が遅い欠点も持っている。

表1.3に示した全ての方式は、何らかの形でガスイオン、金属イオン、励起粒子などが膜中に入り込み、この影響により真空蒸着とは異なる薄膜形成過程を示す。

### § 1.3 反応性イオンプレーティング法による薄膜形成技術の研究の趨勢

前節において各種イオンプレーティング法を表2にまとめたが、それらからはいずれも化合物薄膜をえることが可能である。しかし表題の如く反応性と題する場合には、本論文では何れかの反応性ガス（例えばO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, SH<sub>4</sub>など）と蒸発された金属粒子との化学反応を伴ってえられた薄膜を指すことにする。

#### 1.3.1 化学反応による化合物薄膜の形成

化学反応による薄膜形成は、一般的にはCVDによる方法が知られている。しかし真空蒸着を基礎にしたいわゆる金属蒸気とガスとの化学反応で薄膜形成を行う方法は、CVDにない特長を持つため研究が盛んになってきている。金属蒸気とガスとの反応については、1900年代の初期にタンクステン蒸気と窒素を反応させて、窒化タンクステンを形成させたLangmuir<sup>37)</sup>の報告が見られる。1966年CulberstonとMattoxは、直流イオンプレーティングにおいて、化合物薄膜の形成を試み、Chemical Ion Platingと呼んだ。その方法はTiCl<sub>4</sub>の有機ガスとC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>の反応性ガスを使い直流放電の陽極を両ガスの導入口付近におき、直接金属の蒸発は行っていない。TiCl<sub>4</sub>とC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>の反応からTiC膜を形成しており、直流放電を利用した一種のプラズマCVDと考えられる。

蒸発金属粒子と反応性ガスによる化学反応を利用した薄膜形成は、多くの研究報告が見られる。1972年BunshahとRaghuramは活性化反応蒸着法（Activated Reactive Evaporation: ARE法）により反応ガスにO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>を用い、金属にY, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Taを用いて、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiN, TiC, ZrC, HfC, VC, NbC, TaCの形成を行っており、蒸発金属粒子と反応性ガスの化学反応が十分行えることを明らかにしている。<sup>18) 19)</sup>この種の化合物は何れも耐摩耗性金属としての目的を持っており、この種の化合物は、ガス分子と金属原子との比が、格子定数や物性を左右することを報告している。

Komiyaらは、ホローカソード型電子ビーム蒸着（Hollow Cathode Discharge Deposition: HCD法）によりCrC, CrN膜の形成を反応性ガスにCH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>を用いて行っている。一方NakamuraらはやはりHCD法を用いてTiN, TiC膜の形成を行っており、HCD法も化合物薄膜の形成が可能なことを示している。<sup>40)</sup>

Murayamaは、高周波イオンプレーティングの不活性ガスの代わりにO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>を用いて、ガラス基板上にIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiN, TaN, SiCを室温基板上に形成している。<sup>41) 42)</sup>

Fukutomiらは、同様の方式でNH<sub>3</sub>を反応性ガスに用い、電子ビームでSiを蒸発させ、Mo

基板上に  $\text{Si}_3\text{N}_4$  を形成している。<sup>43)</sup>

以上のような反応性ガスと蒸発金属の反応は、プラズマ内でそれぞれがえたエネルギーによって化学的なラジカル粒子が発生し、それが基板表面で反応するいわゆるラジカル反応が大部分であると考えられている。

### 1.3.2 窒化物薄膜の研究

従来からの真空蒸着、スパッタリング、CVDなどによる窒化物薄膜（以後窒化膜と言う）は、比較的古くから多くの報告が見られるが、イオンプレーティングによる窒化膜形成に関する研究は、新しいものが多い。

窒化膜の中でも研究の目的は色々ある。一つは  $\text{TiN}$ 、 $\text{CrN}$ 、 $\text{ZrN}$ 、 $\text{TaN}$ などを中心とした遷移金属窒化膜である。特にIV族からVII族までの金属は、単体であっても高硬度を有するが、これらの窒化膜は、高硬度、耐腐食性に富むことから耐摩耗性、耐食性の膜としての目的がある。一方  $\text{BN}$ 、 $\text{AlN}$ 、 $\text{GaN}$ 、 $\text{InN}$ などのいわゆるIII-V族の組合せは、化合物半導体としての特性を持つことから、半導体素子用としての開発目的がある。

この他には窒化ケイ素 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) 膜は、耐湿性、アルカリイオンに対する高バリヤ効果、クラックの発生が少ないなどの特長を生かし、半導体ICの保護膜として用いられている。

また3d遷移金属である  $\text{Ti}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$  は程度の差こそあれ磁性体であり、これら全ての窒化膜も磁性材料としての特性を持ち、新しい磁性膜として研究が進められている。

以上述べたような幅広い応用を有する窒化膜であるが、イオンプレーティングによる窒化膜としては、次のような報告がある。

#### ○ $\text{TiN}$

1972年  $\text{Bunshah}$  と  $\text{Raghuram}$  は A.R.E 法を用いて、室温基板上に  $\text{TiN}$  を形成している。<sup>18)</sup> この際用いた反応性ガスは  $\text{N}_2$  と  $\text{NH}_3$  であり、いずれも良好な  $\text{TiN}$  が合成されたことを報告しているが、解析的データは全く示していない。  $\text{Nakamura}$  らは A.R.E 法を一部改良した L.P.P.D (Low Pressure Plasma Deposition) 法を用いて、ハイス（住友電工製 SNU432-ST20E）上に  $\text{TiN}$  をコーティングし、ハイス自体としての諸特性を調べている。ハイス上への  $\text{TiN}$  コーティングに関する報告は、<sup>44)</sup>  $\text{Tukamoto}$  らの H.C.D 法によるもの、<sup>45)</sup>  $\text{Kobayashi}$  らの A.R.E 法によるものなどがあり、いずれもハイスの切削性能の向上が見られたことを明らかにしている。  $\text{Okii}$ 、<sup>46)</sup>  $\text{Enomoto}$  らは A.R.E 法に熱電子放出機構を設け、反応ガスと  $\text{Ti}$  蒸気のイオン化効率の向上と、より高真空中での成膜を可能にした。熱電子電極を流れるイオン化電流の増加と共に、えられた

膜の硬度が上ることを報告している。

<sup>41)</sup> Murayama は  $N_2$  ガスを用いた反応性高周波イオンプレーティング法で TiN 膜を形成し、成膜初期段階の様子を E M 観察と透過電子線回折図形で解析を行っている。基板温度を室温と 300 °C においてえられた TiN 膜は、いずれも fcc 形の斑点图形をえており、高周波プラズマのエネルギーが、粒子に与える影響の大きいことを示唆している。

### ○ TaN

<sup>48)</sup> <sup>49)</sup> イオンプレーティングによる TaN 膜の報告は少ない。 Schafer, Murayama によるものが見受けられる。 Schafer らの研究は蒸発源に電子ビームを用いて Ta を蒸発し、  $N_2$  ガスとの熱的な化学反応を利用して、イオンプレーティング的要素は少ないが、 TaN 膜を形成している。 TaN 膜の応用として抵抗素子を考え、膜の抵抗温度係数 (T C R) が正から負へと反応中の  $N_2$  の圧力で制御できることを報告している。 Murayama も、 TaN 膜を成膜し、膜厚が数百 Å ~ 2800 Å 程度までは T C R が負の領域にあることを示し、それ以上膜厚が厚くなつてもほぼ負の T C R を示すことを実験結果から示唆している。

### ○ Cr-N 系

<sup>49)</sup> Cr-N 系の膜は、 H C D 法によるものがある。 ホローカソード銃による Cr の蒸発を行い、装置内に  $N_2$  ガスを導入している。えられた膜の電子線回折を行い、膜構造と成膜条件の関連性を見出している。それによれば、基板温度が低い所でえられた膜は全て非晶質であり、 520 °C で  $Cr_2N$  の回折パターンを示す膜がえられている。さらに  $Cr_2N$  膜は成膜後、焼なまし (600 °C ~ 800 °C) を行ったサンプルでも硬度が低下しないという特長も見出している。

<sup>50)</sup> Kashiwagi らは、反応ガスに  $N_2$ ,  $NH_3$  を用いた反応性高周波イオンプレーティング法により、比較的低い基板温度上で Cr-N 系の膜をえている。 Cr-N 系の膜は結晶構造に hexagonal 型を持つ  $\beta$  -  $Cr_2N$  と、 cubic 型の CrN が存在する中で、  $\beta$  -  $Cr_2N$  膜が高硬度を示すことを明らかにしている。

### ○ AlN

AlN 膜は物的に多くの特性を有する材料である。硬く、 6.2 eV のバンドギャップを有するため、耐火物、絶縁膜、電気音響変換素子、発光物質などとしての用途が考えられている。イオンプレーティングによる成膜は、 Murayama らによるものが見られるのみである。反応ガスに  $N_2$ ,  $NH_3$  を使い、スピネル基板上に形成した AlN 膜は、基板に垂直に結晶が成長し、 R H E E D パターンからの解析でもその様子が確認でき、表面上には hexagonal 構造特有の、六角形をした crystal habit が観測されている。一方活性化反応蒸着による AlN の形成も行われ、サフ

アイヤ基板上にエピタキシャル成長をさせ、発光素子への応用が試みられている。<sup>51)</sup>

### ○ InN

InNは空気中において、約600°Cで分解を始めるので、InとN<sub>2</sub>との反応が難しくあまり研究の対象にはなっていない。しかし約1.9 eVのバンドギャップを持つ直接遷移型で、エレクトロクロミック効果や選択的ガス応答性などを持つので、研究が始まられ、Takaiは、反応性高周波イオンプレーティングでInとN<sub>2</sub>の反応からInN膜を形成した。<sup>52)</sup> えられた膜のX線回折の結果、ASTMによるInNが示すピークとほぼ類似のピークが示され、InN膜がスライドグラス上に形成されていることを報告している。さらにNaSO<sub>4</sub>液中でのエレクトロクロミック効果を調べ、バイアス電圧が+1 Vから-1 Vの間で、黄橙色→赤褐色→濃灰色の相互変化を示すことを明らかにしている。<sup>53)</sup>

### ○ GaN

これも直接遷移型のバンド構造を持つ材料であり、屈折率が他のⅢ-V族化合物半導体に比べ比較的小さいため、光の取出し効率が良いなどの利点があり、反応性蒸着、スパッタリング、CVDなどでの研究は多く見ることができる。イオンプレーティングによる成膜では、筆者らの報告があるのみである。<sup>54)</sup> 膜は10<sup>6</sup> Ωcm程度の抵抗率を持ち、バンドギャップは3.2 eV程度の値を持っている。

### ○ Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>はICの保護膜としての利用が盛んであるが、成膜は熱的CVDやプラズマCVDによる場合が殆どである。

Okadaらは、反応性高周波イオンプレーティング法で成膜を試みている。目的は基板としたMo板の酸化防止としての効果を見出すことであり、Arを1%含んだO<sub>2</sub>ガス中で20°C/minの加熱速度を持って酸化を行わせたところ、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>をコートしたMo板は約1100°Cまで全く酸化しないことを見出している。<sup>55)</sup>

### ○ Fe-N系

磁性体としてのFe-N系も新しい材料の1つである。一般に窒化物は空気中で酸素と結合しやすく、窒化過程よりも先に酸化が始まるので、ほとんど研究の対象にはなり難かったが、スパッタリングによる報告が<sup>56) 57) 58)</sup> 2. 3見られる。筆者らのグループでは、反応性高周波イオンプレーティングを用いて、Fe-N系膜の成膜を試み、反応ガス圧とFeの蒸発量を制御することにより、 $\varepsilon$ -Fe<sub>3</sub>N,  $\tau$ -Fe<sub>4</sub>Nがえられることを明らかにした。また成膜中の基板電位を負に高くするにしたがって、 $\tau$ -Fe<sub>4</sub>Nの(200)面の配向が強くなり、基板に対しc軸が垂直に成長してい<sup>59) 60)</sup>

ることを明らかにしている。

### 1.3.3 その他の化合物薄膜の研究

各種のイオンプレーティングによる化合物薄膜の研究は、主に炭化物と酸化物の研究が比較的多い、炭化膜は、<sup>45)</sup> TiC、<sup>61)</sup> TaC、<sup>49)</sup> CrC、<sup>18)</sup> ZrCなどがみられ、いずれも硬く、耐摩耗性、耐食性に富む特性を利用しての応用が多い。反応性ガスにはCH<sub>4</sub>あるいはC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>が主に使われている。

一方酸化膜は幅広い利用があり研究報告も多い。酸化過程は炭化、窒化、硫化過程に比較すれば、室温、大気圧中では一番容易に起こりうる過程である。イオンプレーティングの特長を生かした酸化膜の報告は、BunshahによるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とZrO<sub>2</sub>膜の研究である。ARE法で形成した両酸化膜の硬度は、基板温度が500°C～1000°Cの間で一番低く、それ以上の基板では急激に増加することを報告している。この方法は蒸発母材にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>を用いており、蒸発の際解離した酸素を、プラズマ中に導入したO<sub>2</sub>ガスで補っている。

ある種の金属粒子と酸素ガスとの反応をプラズマ中で試み酸化膜を形成した例は、松本らの研究がある。<sup>63)</sup> 反応性高周波イオンプレーティングを利用したもので、蒸発金属にInを使い、室温のガラス基板上に透過率約90%を持つ透明導電性のIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜を形成している。

これはInの蒸発量、酸素ガス圧、高周波電力の三要素の制御により、比抵抗が0.2～100(×10<sup>-2</sup>Ω・cm)の範囲内に変えられ、えられた膜のX線回折、RHEEDからASTMにあるIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を示す全てのピークが観測され、格子定数は10.12～10.16 Å (ASTMでは10.118 Å)が求まり、比較的良質な膜が形成されていることを報告している。同様の方法でSnO<sub>2</sub>膜も形成することができ、高分子素材など低温処理を必要とする基板へ、透明導電膜のコーティングが可能になったことをも明らかにしている。

## § 1.4 結 言

1964年、Mattox によって名付けられたイオンプレーティングは、その後の研究により種々の方式を生み出し、今日では米国より我が国が研究をリードする様になった。そこには色々の原因が考えられるが、真空蒸着における薄膜形成初期段階に、イオンや励起粒子の諸効果を見出し、ガスプラズマを利用した化学反応効果を速やかに取り入れたことが上げられる。イオンプレーティングの研究が始められる以前も、蒸発粒子の荷電性や電界効果に関する研究があり、それらが一つの手掛りとなり、多くのヒントを与えた。蒸発過程における粒子のイオン化は、イオン注入などに用いるイオン源からのヒントも大きい。<sup>64) 65) 67)</sup>

またスパッターにより成膜中生じるガスイオンを積極的に使う試みがなされ、直流方式、高周波方式のイオンプレーティングが開発された。すでに2節で述べた如く、イオンプレーティングの方式は大きく二方式に分かれているが、各々一長一短の特徴を持ち合わせており、それらを考慮した利用が見られる。反応性イオンプレーティングは、化学反応に寄与するエネルギーとして、低圧気体における高周波放電のプラズマが一番広く利用され、多くの成果がえられている。この方式は反応ガスを変えれば色々の化合物膜を形成できる点と、高周波放電中のプラズマも、電子温度は高くなるが、ガス温度が低いためプラスチックなどの、軟化点の低い高分子材料にもコーティング可能なことから、応用が広がっている。

上述した多くの研究状況から、イオンプレーティングを利用した多種多様の薄膜作成法の中で、本研究に取り上げた高周波イオンプレーティングは、比較的重要な役割を担っていると考えられる。

## 第1章 参考文献

- 1) D.M.Mattox ; Electrochem. Technol., 2, 295 (1964)
- 2) D.M.Mattox ; J.Electrochem. Soc., 12, 1255 (1968)
- 3) T.Spalvins, J.S.Przbyzewski and D.H.Buckley; NASA TND-3707(1966)
- 4) 武田 進; “気体放電の基礎”, 東明社 (1973)
- 5) 早川保昌, 松本 修; “プラズマ化学とその応用”, 蔦華房 (1971)
- 6) 穂積啓一郎編; “低温プラズマ化学”, 南江堂 (1976)
- 7) S.Aisenberg and R.W.Chabot; J.Vac.Sci.Technol., 10, 104(1973)
- 8) 小宮宗治; 応用物理, 46, 185 (1977)
- 9) C.T.Wan, D.L.Chambers and D.C.Carmichael; J.Vac.Sci.Technol., 8, NO.6, VM 99 (1971)
- 10) R.D.Bland ; Electrochem. Technol., 6, 272 (1968)
- 11) H.E.Farnsworth and K.Hayek ; Surface Sci., 8, 35 (1967)
- 12) K.Erents and G.Carter ; Vacuum, 17, 215 (1967)
- 13) J.Cestmir and K.Roger ; J.Phys.Chem.Solids, 30, 465 (1969)
- 14) 村山洋一, 松本政之, 柏木邦宏; 応用物理, 42, 687 (1974)
- 15) Y.Murayama ; Japan J.Appl.Phys. Suppl. 2, Pt 1, 459 (1974)
- 16) 村山洋一, 松本政之, 柏木邦宏; 電気学会電子装置研究会資料, EDD-74-25, (1974)
- 17) 村山洋一, 松本政之, 柏木邦宏; 応用物理, 47, 485 (1974)
- 18) R.F.Bunshah and A.C.Ranghuram ; J.Vac.Sci.Technol., 9, 1385 (1972)
- 19) A.C.Ranghuram and R.F.Bunshah ; J.Vac.Sci.Technol., 9, 1389 (1972)
- 20) J.R.Morley and H.R.Smith ; J.Vac.Sci.Technol., 9, 1337 (1972)
- 21) S.Komiya and K.Tsuruoka ; Japan J.Appl.Phys., Suppl., 2, Pt.1, 415 (1974)
- 22) S.Komiya and K.Tsuruoka ; J.Vac.Sci.Technol., 12, 589 (1975)
- 23) S.Komiya and H.Yoshikawa and S.Ono ; J.Vac.Sci.Technol., 14, 1141 (1977)
- 24) 小宮宗治, 金属表面技術; 29, 166 (1978)
- 25) W.D.Davis and T.S.Vanderslice ; Phys.Rev., 131, 219 (1963)
- 26) T.Takagi, I.Yamada, M.Kunori and S.Kobiyama ; Proc. 2nd Int. Conf. on Ion Source., P. 790 (1972)

- 27) 高木俊宣, 山田 公, 九里聖敏, 小檜山重光; 電気学会電子装置研究会資料, E D D -73-23 (1973)
- 28) T. Takagi, I. Yamada, K. Yanagawa, Kunori and S. Kobiyama ; Japan J. Appl. Phys., Suppl. 2, Pt 1, 427 (1974)
- 29) 高木俊宣, 山田 公; 電気学会全国大会シンポジウム, S -57, P.110 (1975)
- 30) Y. Murayama ; J. Vac. Sci. Technol., 12, 876 (1975)
- 31) 柏木邦宏, 村山洋一; 電気学会電子材料研究会資料 E F M -81-35 (1981)
- 32) S. Aisenberg and R.W. Chabot ; J. Vac. Sci. Technol., 10, 104 (1973)
- 33) 矢木邦博, 田村昌三, 徳山 巍; 日本学術振興会第131 委員会, 第68回研究会資料 (1974)
- 34) 矢木邦博, 田村昌三, 徳山 巍; 電気学会全国大会シンポジウム S - 5, P99 (1975)
- 35) S. Aisenberg and R.W. Chabot ; J. Appl. Phys., 42, 2953 (1971)
- 36) 土岐和之, 古賀喜久雄, 金谷光一; 電気学会電子装置研究会資料, E D D -73-21 (1973)
- 37) I. Langmuir ; J. Am. Chem. Soc., 35, 931 (1913)
- 38) R. Culbertson and D.M. Mattox ; 8 the Conf. on Tube Technology, I E E E Conference Record, P. 101 (1966)
- 39) S. Komiya, S. Ono, N. Umezawa and T. Narusawa ; Thin Solid Films, 45, 433 (1977)
- 40) K. Nakamura and K. Inagawa ; Inagawa ; Thin Solid Films, 40, 155 (1977)
- 41) Y. Murayama ; J. Vac. Sci. Technol., 12, 818 (1975)
- 42) Y. Murayama and T. Takao ; Thin Solid Films, 40, (1977)
- 43) M. Fukutomi, M. Kitajima, M. Okada and R. Watanabe ; J. Electrochem. Soc., 124, 1420 (1977)
- 44) T. Tukamoto, K. Shibuki, H. Momma and S. Takatsu ; Proc. Int'l. Ion Engineering Congress, Kyoto, P.1331 (1983)
- 45) M. Kobayashi and Y. Doi ; Thin Solid Films ; 54, 67 (1978)
- 46) T. Oki ; Proc. 7 th Int. Conf. on Vacuum Metallurgy. Tokyo P.110 (1982)
- 47) Y. Enomoto, K. Yamanaka and K. Mizuhara ; Proc. 7 th Int. Conf. on Vacuum Metallurgy. Tokyo, P209 (1982)
- 48) A. Schafer and G. Menzel ; Thin Solid Films, 52, 11 (1978)
- 49) S. Komiya, S. Ono, N. Umezawa and T. Narusawa ; Thin Solid Films, 45, 433 (1977)

- 50) K. Kashiwagi and Y. Murayama ; Proc. 1X IVC -VICSS Congress. Madrid, V S, P13B, P106 (1983)
- 51) S. Yoshida, S. Misawa and A. Itoh ; Appl. Phys. Lett., 26, 461 (1975)
- 52) O. Takai, J. Ebisawa and Hisamatsu ; Proc. 7th Int. Conf. on Vacuum Metallurgy, Tokyo, P129 (1982)
- 53) O. Takai, J. Ebisawa and Y. Hisamatsu ; ibid, P137 (1982)
- 54) 坂本, 中川, 村山, 柏木 ; 第29回応用物理関係連合講演会予稿集 3 P D 5 (1982)
- 55) M. Okada, M. Fukutomi, M. Kitajima and R. Watanabe ; Proc.
- 56) 広畠, 阿部, 山科 ; 真空, 21, 73 (1978)
- 57) 梅崎, 徳田, 浜中 ; 第43回応用物理学会予稿集 29 a V 4 (1982)
- 58) 鈴木, 藤森, 猪野 ; 第6回日本応用磁気学会概要集, 17 P C - 9 (1982)
- 59) 長島, 柏木, 村山 ; 第42回応用物理学術講演会予稿集, 8 P G 5 (1981)
- 60) 長島, 柏木, 村山 ; 第29回応用物理学関係連合講演会予稿集 3 P D 4 (1982)
- 61) W. Grossklauss and R. F. Bunshah ; J. Vac. Sci. Technol., 12, 811 (1975)
- 62) R. F. Bunshah ; J. Vac. Sci. Technol., 11, 633 (1974)
- 63) 松本政之, 村山洋一 ; 電気学会論文誌 51-A 59, 455 (1976)
- 64) M. Takagi, S. Suzuki and K. Tanaka ; J. Phys. Soc. Japan, 23, 134 (1967)
- 65) K. L. Chopra, J. Appl. Phys., 37, 2249 (1966)
- 66) K. Mihama and M. Tanaka ; J. Cryst. Growth, 2, 51 (1968)
- 67) Y. Murayama, K. Kashiwagi and M. Matsumoto ; J. Phys. Soc. Japan, 31, 303 (1971)

## § 2.1 緒 言

直流グロー放電を利用した直流イオンプレーティングは、<sup>1-5)</sup> 真空蒸着に比べて、付着物と基板物質との組合せが広範囲に選べ、また付着強度がある組合せでは1000倍を越す程に強いという特長をもっている。<sup>6)</sup> しかしこの方法はArガス圧が $10^{-2} \sim 7 \times 10^{-3}$  Torr程度の範囲が要求され、また粒子のイオン化と加速を同一の系で行なうため、基板に成長した膜がAr<sup>+</sup>粒子によりスパッターされるという不都合がある。この結果として基板の温度が異常に上昇したり、膜中にピンホールが多くでき、付着膜の金属光沢が失われるというような欠点が多く、実用性という点において多くの問題がある。高周波イオンプレーティングは、これらの欠点を補う実用的な方法で、不活性ガスを媒体とし蒸発粒子をイオン化するのに高周波電界のエネルギーを利用して励起させ、成膜する方法である。

本章では、本研究全般にわたり使用する高周波イオンプレーティング装置の、原理と諸特性について述べる。<sup>7-9)</sup>

## § 2.2 高周波イオンプレーティング装置

### 2.2.1 装置の概要

この実験で使用した高周波イオンプレーティング装置は、直径40cm $\phi$ のガラスベルジャーと $1 \times 10^{-6}$ Torrまで排気できる油拡散ポンプと油回転ポンプを有する通常の真空蒸着装置に改良を加えたものである。改良点は、蒸発

源の上に 5 mm φ の SUS-304 製パイプを直径が 10 cm のコイル状に 4 ~ 9 回巻いたものを、高周波電極として備え（以後高周波コイルと記す），これを高周波電源（13.56 MHz）に接続し、蒸発源との間に高周波電界が印加できるようにした。さらに蒸発源に対し、基板保持台が負電位になるようにこの間に直流電圧が印加できるようにしてあり、装置の下部に

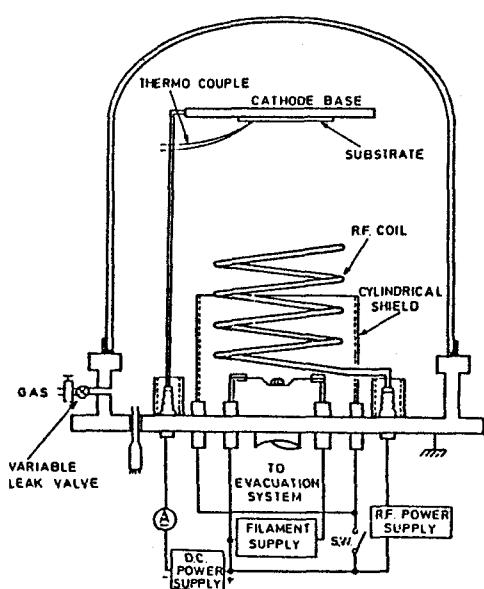


図2.1 高周波イオンプレーティング装置

~ $10^{-4}$  Torr 台の圧力を制御できる可変リークバルブを備えた点である。

蒸発源と基板との距離は25cmとし、ほかに基板温度測定用の熱電対と、イオン化効率を促進するために円筒型の静電遮蔽板が取りつけてある。装置の概略を図2.1に示す。

この方式は、内部を三つの領域に分けて考えることができる。蒸発源を中心とした蒸発領域、コイルを中心としたイオン化領域、生成されたイオンに運動エネルギーを与える、基板に付着させるためのイオン加速領域であり、これら三つの領域は各々独立に制御できる特長を持っている。各々の領域の制御で、成膜中の膜物性や特性をある程度変えることができる。

### 2.2.2 実験方法

高周波イオンプレーティングによる薄膜形成について述べる。

まずベルジャー内を  $1 \times 10^{-6}$  Torr まで排気したのち、排気系のメインバルブは全開のままで可変リークバルブを操作し所定のガス圧までアルゴンガスを導入する。この時は常にガス導入と排気が連続して行なわれておりベルジャー内は常に一定のガス圧が保たれている。

ガス圧の測定は通常の電離真空計またはペニング真空計を用いたが、ベルジャー内の圧力がより正確に測れる位置に、真空計のセンサー部を備えた。

所定のガス圧に保った後、高周波電界を高周波コイルに印加し、アルゴンガスを励起し放電を起こさせる。基板ホルダーへは蒸発粒子へ運動エネルギーを与える目的で負電位（加速電位または基板電位という）を適当に加える。電位を加えずに実験を遂行する場合も多々ある。

母材の蒸発開始以前の段階においてベルジャー内に高周波放電を起こしておけば、ガスイオン衝撃による基板表面のクリーニングを行うことができる。このようにして基板の適当なクリーニング後、蒸発源から母材の蒸発を開始する。蒸発源は抵抗加熱方式、電子ビーム加熱方式、その他どのような方式でも良い。

蒸発源から飛び出た粒子の一部は、放電中のアルゴンガスイオンや、高周波電界で振動している電子などと衝突を起こしイオン化される。<sup>10)</sup> イオン化された粒子はその他の励起粒子や中性粒子と共に飛翔し基板に付着して薄膜形成が開始される。その際基板に負電位が印加されていれば、イオン化粒子はその電位に相当する運動エネルギーをえて基板に付着し、付着力の向上が見られる。

## § 2.3 装置内の諸特性

### 2.3.1 放電特性

装置内の放電特性が、高周波コイルの形状や静電遮蔽板等のベルジャー内の幾何学的条件により如何なる影響を受けるかを調べる実験を行なった。

高周波電界によって放電が維持されている場合でも、基板電位の値により放電状態が乱れて、放電が停止する領域がある。そこでこの実験は、ある一定の基板電位を印加しておき、高周波電界強度を徐々に変化させ、放電が消滅する領域を求めた。

放電領域と静電遮蔽板の効果の実験結果を図2.2に示す。高周波方式による放電領域の測定結果は、ある基板電位を印加した時、アルゴンガス圧が低い場合は、放電を維持するためには強い高周波電界が必要であることを示している。

また、高周波コイルのまわりに、遮蔽用円筒を設置して放電の広がりを押さえると、放電が安定になり、この効果は、アルゴンガス圧が $5 \times 10^{-4}$  Torr の場合、30%程度、アルゴンガス圧が $1 \times 10^{-3}$  Torr の場合、10%程度、それぞれ高周波電界強度の低いところでも放電が可能であり、放電中のガス圧が低い方がより効果的であることが認められた。

また、高周波コイルの巻数が放電領域に与える影響を、コイルの巻数を変えて測定した結果を図2.3に示す。(本節では、使用した装置の関係上、高周波電界強度を「R.F. VOLTAGE」で表示する)

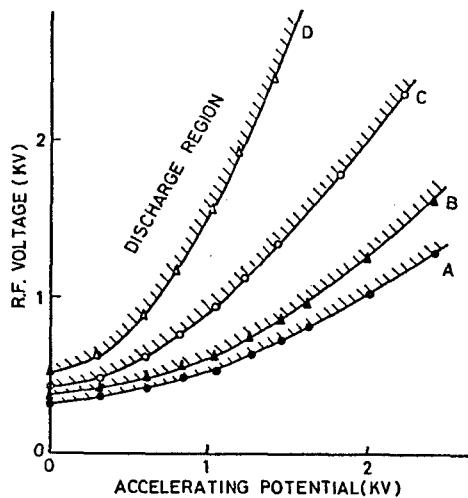


図2.2 基板電位と高周波電界に対する放電特性

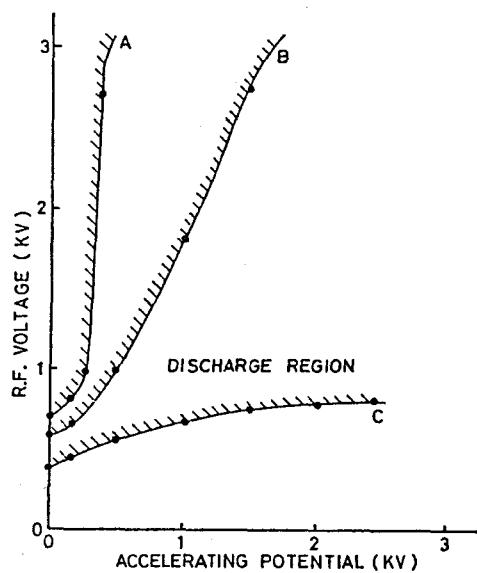


図2.3 高周波コイルの巻数に対する放電特性

ここでの実験では、使用した装置の関係からコイルの直径を10cmと一定にし、巻数を4回、6回、9回と変化させた。コイルの巻数の増加と共に放電領域もそれに従って広範囲になり、巻数が9回の場合、基板電位を変化しても高周波電界強度が弱くても放電を維持し、放電領域が飽和状態になることが認められ、高周波電極としてのコイルは9回程度以上増加しても放電領域はほとんど変化せず、大体9回程度で安定な放電が得られることが分った。ただしこの場合は電極としてのコイルは一種の負荷として考えられるので、電源とコイル間にインピーダンスマッチングを行なわせるためのマッチング回路を挿入すれば、損失の少ない電力供給が行われ、コイル径、巻数は、実験とは変わってくる。

図2.1からも分かる通り、高周波コイルの一端はアースより浮いている。即ちコイルとアース間はコイルの持つ浮遊容量を介して接続されていると考えられる。従ってイオンプレーティング中における高周波コイルの入力端より見た負荷は、図2.4のように、放電抵抗とコイルの持つインダクタンス並びに浮遊容量より構成される。塚田らによればこの回路を基にしたインピーダンスマッチングの条件は次のように考えられている。<sup>11)</sup>

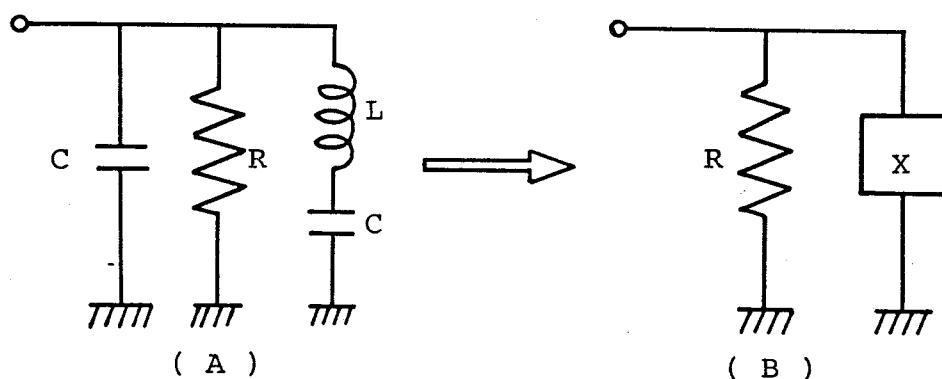


図2.4 イオンプレーティング中の高周波コイルの等価回路  
 R:放電抵抗 L:高周波コイルの持つインダクタンス  
 C:浮遊容量 X:高周波コイルの持つリアクタンス

等価回路の  $L$  および  $C$  をまとめて  $X$  と表わし、これを通常の T型マッチング回路 (図 2.5) に接続し、その入力端より見たインピーダンスを  $Z$  とすると、

$$Z = \frac{R'X^2 + j \left[ (X_3 + X_2) \{ R'^2 + (X_1 + X_2)^2 \} - X_2(X_1 + X_2) \right]}{R'^2 + (X_1 + X_2)^2} \quad \dots (3.1)$$

$$R' = RX^2 / (R^2 + X^2), \quad X_1 = X'_1 + R^2X / (R^2 + X^2)$$

で表わせる。インピーダンスマッチングの条件は、

$$Z (Re) = \frac{R'X^2}{R'^2 + (X_1 + X_2)^2} = r^* = 50 \quad \dots (3.2)$$

$$Z (Im) = X_2 + X_3 - \frac{X^2(X_1 + X_2)}{R'^2 + (X_1 + X_2)^2} = 0 \quad \dots (3.3)$$

で表わされる。

装置内での動作領域は、 $10^{-2} \sim 10^{-4}$  Torr であるため、この範囲内での放電抵抗（数  $100\Omega$  ~ 数  $10k\Omega$ ）を考慮し設計が行なわれている。

これらは T型マッチング回路を用いた場合の理論計算であるが、実用的には装置の外径、内部治具の有無や形、蒸発源と基板物質間の距離、ガス圧などがマッチングに影響を与えるので、図 2.5 に見るようなマッチング回路の各リアクタンスには、巾を持たせて回路設計をするのが望ましい。

ガス圧に対する放電特性を図 2.6 に示す。

コイル径を一定とした場合は、ガス圧が  $10^{-3}$  Torr 程度から  $2 \times 10^{-4}$  Torr 程度までは比較的弱い高周波電界でも放電維持が行なわれるが、それより低いガス圧（高真空領域）では放電維持に強い高周波電界を必要とする。これは圧力によるガス分子量にも関係するが、高周波領域まで拡張した Paschen の法則に一致する現象である。この特性上では、パラメーターとした基板電位の上昇と共に、放電維持が困難になりつつあることを示している。

これは、放電を維持している高周波電界に直流電界が重々し、放電中のガスイオンや電子が直流電界の影響を受けやすくなるためである。

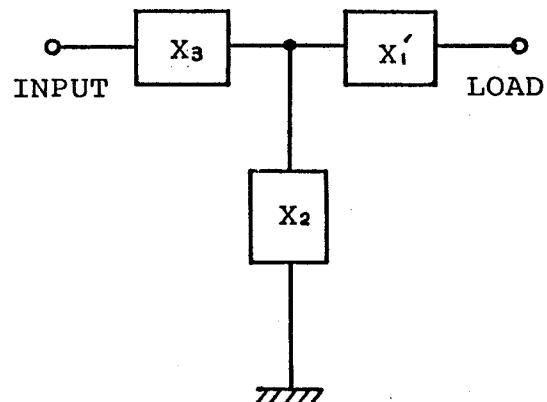


図 2.5 T型マッチング回路

### 2.3.2 カソード電流特性（イオン電流）

図2.1のイオンプレー

ティングの系から基板ホルダーに流入する電流を計測することにより、蒸発粒子やガス分子のイオン化率の推定を行なうことができる。

この実験は基板ホルダーに10cm四方の銅板を陰極（cathode）として装備し、銅板へ流入する電流の密度を求ることによりイオン化率を推定した。

まず直流方式と高周波方式の放電形態の違いによるイオン化率を調べた。

$5 \times 10^{-2}$  Torr のアルゴンガス圧中で、直流放電と高周波放電を起し、各々の場合のカソード電流密度を調べた。測定結果を図2.7に示す。

この結果から同一ガス圧下においては、高周波方式の放電形態の方がカソード電流密度が大きい。これは明らかにアルゴンガス中の、 Arイオン量が多いことを表わしている。

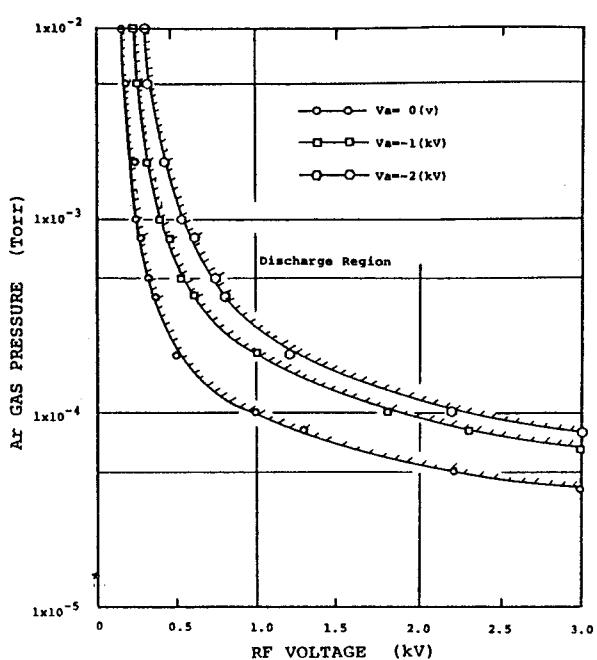
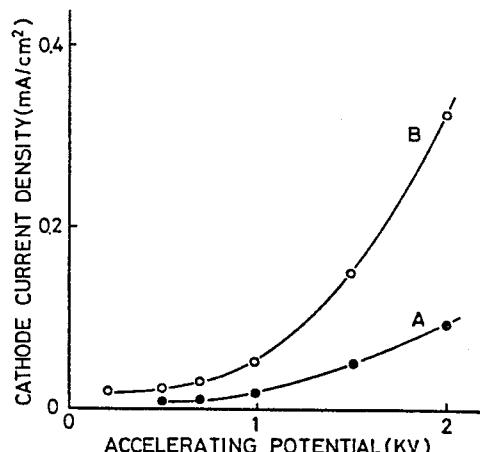


図2.6 加速電圧とガス圧に対する放電特性



A: D. C. method, B: R. F. method (R. F. voltage: 0.6 kV)  
coil: 6 turns

図2.7 放電形態の違いによるカソード電流密度  
A: 直流放電方式  
B: 高周波放電方式 (R.F. voltage: 0.6 kV)

る。また基板電位の上昇とともに、カソード電流密度が上るのは、基板材料の2次電子放出係数の電圧依存性と、印加した電圧による電離効果のためと考えられる。直流方式の場合は、放電維持電極としてカソードが使われるのに対し、高周波方式の場合は、ガスのイオン化は、コイルに印加した高周波電界強度に依存する。

直流イオンプレーティングと高周波イオンプレーティングにおける双方の典型的な条件下で金のプレーティングを行ない、その際のカソード電流密度を、アルゴンガスのみと、金を蒸発させたときの各々について測定した。結果を図2.8に示す。

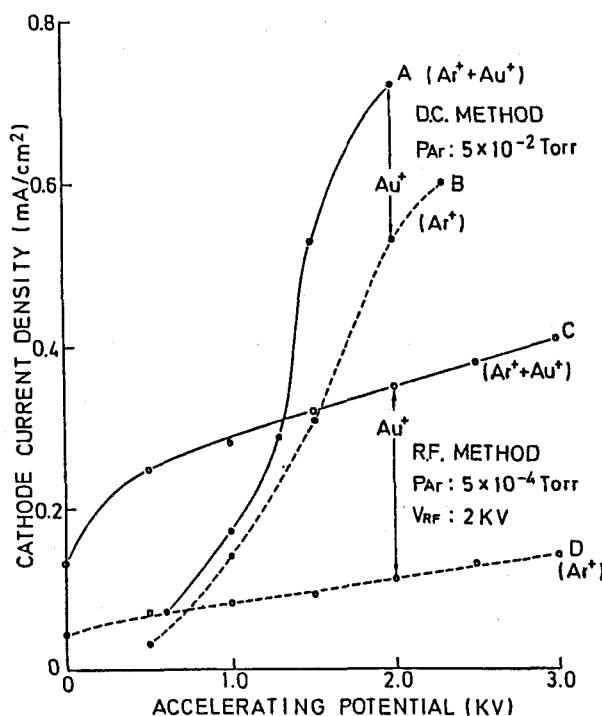


図2.8 金のイオンプレーティングにおけるカソード電流密度

直流イオンプレーティングでは、アルゴン圧が  $5 \times 10^{-2}$  Torr 一定、高周波イオンプレーティングでは、アルゴン圧が  $5 \times 10^{-4}$  Torr、高周波電圧 2 kV 一定として実験を遂行している。図の点線B、Dは各方式のAr放電のみの場合の電流密度を示しており、実線A、Cは、各々金が蒸発してイオンプレーティングが開始されている時の電流密度を示している。A、Cのグラフの中には、ArイオンとAuイオンの両方が重々しておりB、D曲線の電流密度を引いたものが、二つの異なる方式下での金のイオン化率に匹敵する。図2.8からアルゴンガス圧が高い直流イオンプレーティングの方が全体の電流密度が高い。これはイオンプレーティング時のガス圧が2桁程度高く、イオン数もこれに比例して多いためである。

また曲線A-BとC-Dを比較すると、基板電位に関係なくC-Dの方が差が大きい。

これは高周波イオンプレーティングの方が金のイオン化率が大きいことを示しており、直流放電でえるエネルギーよりも、高周波電界からえるエネルギーの方が、金属原子をイオン化させやすい。したがって高周波イオンプレーティング中は、各種金属特有の励起発光が認められる。

### 2.3.3 基板温度上昇特性

イオンプレーティング中は、Arイオンによって基板表面は衝撃を受け、その結果基板表面の温度も上昇する。直流方式の場合は、放電維持に $10^{-2}$ Torr程度のArガス圧が必要なため、Arガスイオンによる基板表面への衝撃が激しくなり、基板表面温度は上昇する。

先のイオン電流を測定した銅の電極板を利用して、基板の温度上昇をクロメルーアルメル熱電対を用いて測定した。測定結果を図2.9に示す。

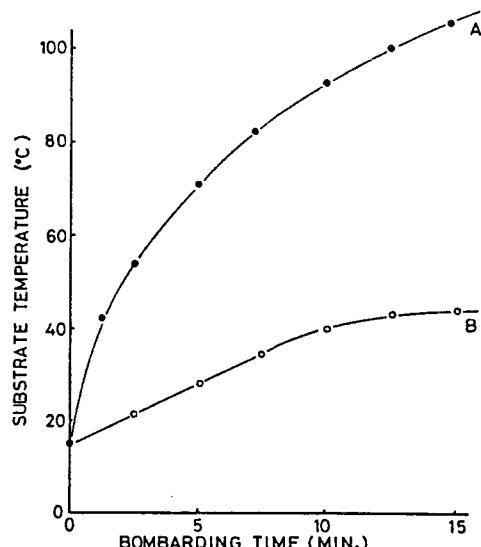


図2.9 イオン衝撃による基板温度特性

A : 直流放電方式

[Arガス圧 :  $2 \times 10^{-2}$  Torr]  
基板電位 : 2 kV

B : 高周波放電方式

[Arガス圧 :  $7 \times 10^{-4}$  Torr]  
高周波電圧 : 2 kV  
基板電位 : 2 kV

アルゴンイオンの衝撃による基板温度は、ガス圧の高い直流放電では高くなり、イオン衝撃開始後13分経過後にはほぼ100°Cに達し、15分経過後も温度は上昇し続けているが、約18~20分経過後基板温度は120°C程度で飽和する。

これに比べ高周波放電では、イオン衝撃開始後10分程度で約40°Cを示し、その後温度上昇率が低くなり、15分経過後45°C程度で飽和する。

イオン衝撃による温度上昇は、当然ガス圧の高い方が大きい。プレーティング前の基板表面のクリーニング作用を欲する場合には、ガス圧、基板電位、時間の三要素が大きく影響することが判明した。

#### 2.3.4 膜の付着強度

直流、高周波両イオンプレーティングで、ガラス基板に金をプレーティングし、膜の付着強度を調べた。膜の付着測定法は多くの種類があるが、一番ポピュラーでしかも比較的付着力の弱い薄膜に対して、誤差が少ないといわれている「引張り法」を用いた。<sup>12) 13)</sup>

測定試料は、金膜の付いたガラス板を3cm×3cmに切り出し、その中央に1cm<sup>2</sup>(1cm×1cm)の面積に接着剤を塗り、その上に引っ張り用フックのついた面積1cm<sup>2</sup>のSUS板を張り付けた。この状態で空気中に24時間放置した後、そのガラス板をホルダーに固定し、上部のモーターによりバネ秤を通し引張り荷

重を加えた。(図2.10)

モーターの加重速度を  
 $2.4 \times 10^{-2} \text{kg wt/sec}$   
一定にし金薄膜がガラス  
面から完全に剥れたとき  
の荷重をもって決定した。  
えられた付着力の結果を  
図2.11に示す。この場

合、両放電による成膜効

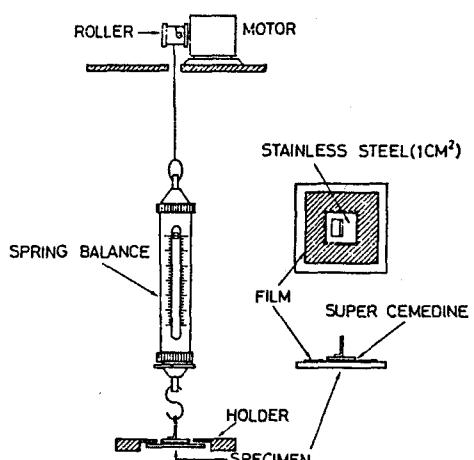


図2.10 付着力測定法

果を比較するために、Arガス圧はいずれの方法も $7 \times 10^{-3} \text{Torr}$ とし、膜厚を約3000Åと一定にした。両方法ともに基板電位の増加と共に付着力も増加しており、高周波放電下での成膜の方が全体的に付着力が大きい。

付着力は基板材料と膜物質の組み合わせや、成膜中の諸条件により変化をするが、基板表面の

清浄さが大きな影響を与える。したがってプレーティング前の高周波放電によるイオン衝撃が結果的に付着力を増す作用をしているものと考える。

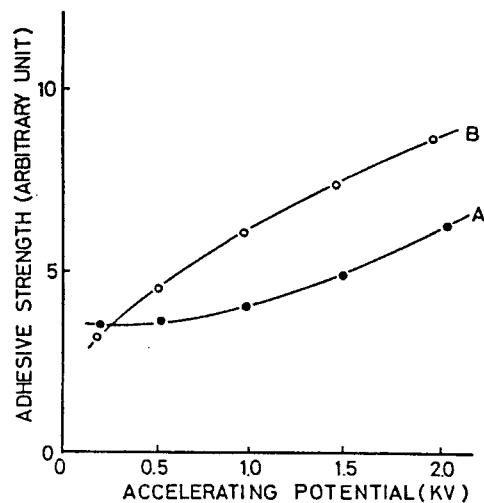


図2.11 ガラス板上にイオンプレートした金膜の付着力  
A: 直流イオンプレーティング  
B: 高周波イオンプレーティング (RF Voltage: 0.6 kV)

基板と膜との原子同士が相互作用を及ぼし合っている状態を、一般に付着と呼んでいる。この基板と膜との原子同士の相互作用の中で、最も一般的に存在するのは、ファンデアワールス力である。

強い付着力を示すことは、よく表面をぬらすことにもなり、表面エネルギーの大きな物質の表面を、表面エネルギーの小さい物質で覆うときぬれ性が向上する。したがって上述のイオン衝撃効果は表面の汚れを落とし、表面を活性化させ、表面エネルギーを高める効果があり、良好な付着力を示すようになる。

#### § 2.4 放電中の電子温度の測定

本研究の主題である薄膜形成は、常にプラズマ中で遂行されるため、プラズマの色々な状態が膜の特性に影響をあたえる、したがってプラズマの状態を把握するための一つの目安として電子

温度の測定を行った。<sup>14)</sup>

測定方法は、JohnsonとMalter が開発したダブルプローブ法であり、プラズマが時間的に変動している時の測定に適しているといわれている。<sup>15)</sup>

通常成膜を行なう時の基板位置に、プローブを設け、プローブ間の電圧-電流特性から電子温度を計算した。<sup>16), 17)</sup>

### 2.4.1 Ar ガス圧依存性

測定条件 ○プローブ位置  $L = 10\text{cm}, 15\text{cm}$

○高周波電力 200 W

(L : コイルの先端からプローブまでの距離)

上記の条件による測定結果を図 2.12 に示す。

Ar ガス圧 (Torr)	Te (°K)	
	$L = 10\text{cm}$	$L = 15\text{cm}$
$2 \times 10^{-4}$	185, 806	110, 966
$3 \times 10^{-4}$	159, 739	80, 924
$5 \times 10^{-4}$	107, 770	64, 431
$7 \times 10^{-4}$	94, 289	49, 291
$9 \times 10^{-4}$	59, 373	44, 852
$1 \times 10^{-3}$	63, 996	65, 002

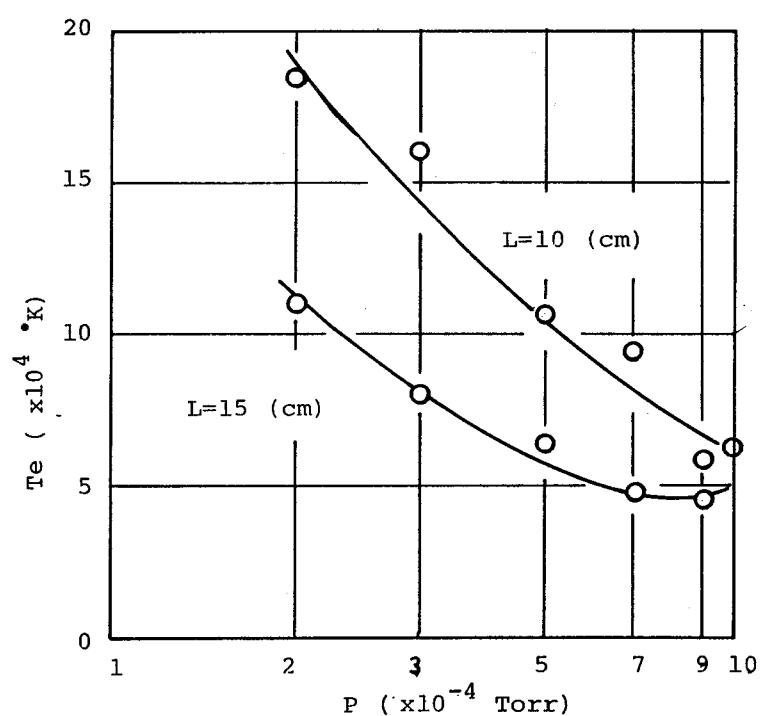


図 2.12 ガス圧依存性

## 2.4.2 高周波電力依存性

測定条件 ○プローブ位置  $L = 10\text{cm}, 15\text{cm}$

○Ar ガス圧  $5 \times 10^{-4}\text{Torr}$

上記の条件による測定結果を図2.13 に示す。

高周波電力 (W)	Te (°K)	
	L = 10 cm	L = 15 cm
100	116, 928	81, 764
200	96, 769	56, 779
300	88, 380	59, 846
400	85, 657	55, 858
500	73, 714	50, 581

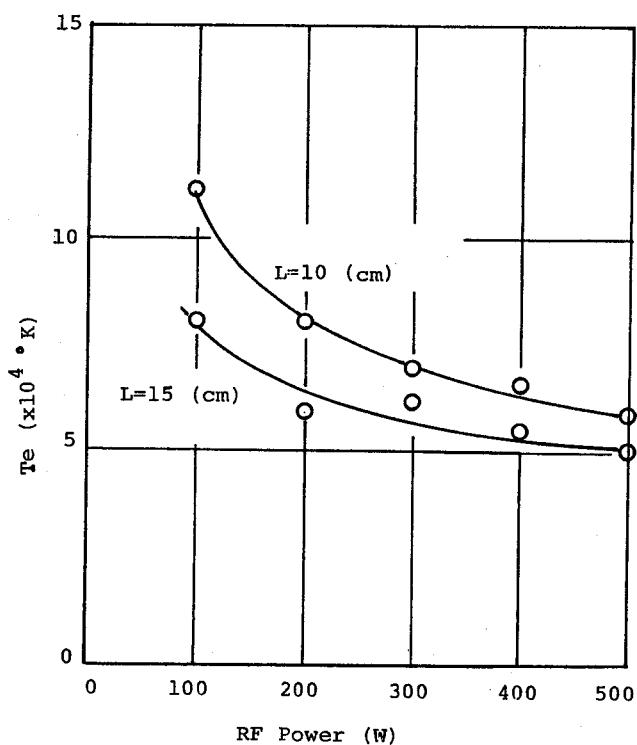


図2.13 高周波電力依存性

#### 2.4.3 反応性ガスプラズマの電子温度

後章において、反応性高周波イオンプレーティングを行なうので、その参考資料として反応性ガスの電子温度を測定した。

反応性ガスとして酸素 ( $O_2$ )、窒素 ( $N_2$ )、アンモニア ( $NH_3$ ) の各々のプラズマを起こし、次の条件下での電子温度を測定した。

○プローブ位置  $L = 15\text{cm}$

○ガス圧  $5 \times 10^{-4}\text{Torr}$  (各ガス共)

○高周波電力 200 W

えられた電子温度は

$N_2$	38675 (°K)
$O_2$	55463 (°K)
$NH_3$	38513 (°K)

のようになった。

#### 2.4.4 測定結果の検討

測定を行ったプラズマは、イオンプレーティングを行なうためのもので、プラズマ本来の研究のものではない。したがって測定条件は、薄膜形成を行なう場合と一致させた。

プラズマ発生中の発光は肉眼により観測できるが、ガス圧が $10^{-3} \sim 10^{-4}\text{Torr}$  の範囲では、電極として使用した高周波コイル部分が一番強く、そこから離れるに従って弱くなることがわかる。電子温度も同様にコイルから離れるに従い低くなる結果をえている。

ガス圧依存性の測定では、 $Ar$  ガス圧が高くなる程電子温度は低くなる。これは通常求められている結果と類似しており、<sup>18)</sup> 熱的非平衡プラズマから平衡プラズマへの過程の一部と考えることができる。

同じガス圧ながら高周波電力の依存性がみられることは、電力が高くなるとイオンや励起粒子の数が増加し、プラズマ密度が上がるものと思われる。したがって電子温度は低くなるがガス温度は高くなるものと推測される。

反応性ガスについては、 $O_2$ ,  $N_2$ ,  $NH_3$  の3種類のガスについて測定を行った。データーには代表的な数値を示してあるが、これは各ガスともに数回の測定値の平均である。

この結果  $O_2$  ガスプラズマの状態が一番電子温度が高く、それに比較して  $N_2$ ,  $NH_3$  がかなり

低く現われている。これは  $O_2$  ならびに  $N_2$  の单原子への解離エネルギーが 120 kcal/mol, 226 kcal/mol と  $N_2$  の方が  $O_2$  に比べ 2 倍のエネルギーを要することから、分子からの解離確率が少ないためと考えられる。このことは化学反応現象からも類推することができ、窒素反応より酸化反応の方が容易なことと一致する。

高周波放電の電子温度測定に関する研究はあまり見受けられないが、<sup>20)</sup> <sup>21)</sup> Kojima, Kato らの報告があり、いずれも本実験結果と傾向は同じである。

電子温度の測定は、電圧電流特性のグラフからプロット点を見出して計算式に代入するため、くわしい数値が並ぶが一般的には千度 (°K) 単位で表わしても理解できる。

薄膜形成中における電子温度は、ガス分子以外に蒸発物質の粒子などが混在しているため、えられた結果より低い値であると考えられる。

## § 2.5 結 言

本章では高周波イオンプレーティング装置の概要を述べるとともに、ガスプラズマ中の特性を測定し、さらに電子温度の測定を行った。装置の内部を三つの領域に分け、成膜時には各々が独立に制御できることを放電特性から明らかにし、イオンプレーティングを行なう際の放電領域が持つ要素を示した。

カソード電流密度からガスや蒸発粒子のイオン化率を推定できるが、詳しい値は不明である。しかしArガスを使用しない高真空イオンプレーティングにより測定したカソード電流から計算すると、蒸発物質にもよるが、通常の金属では、蒸発金属の5～15%程度がイオン化しており、イオン化率は高周波の振動電界に依存するこが明らかである。<sup>22)</sup>成膜中における蒸発金属のイオン化により、上記の値よりは若干多くなるが、このような計算方法では、ガスイオンと金属イオンの分離が不可能なため、その値を正確に求めることはできない。

電子温度の測定は、ダブルプローブ法を用い、電圧電流特性のグラフから計算により求めた。この方法はプローブの形状や、それによるプラズマ内の電界の乱れなどが影響するため、数値的には正確とは言えないが、えられた特性は全て一般的に述べられている特性と一致することから、安定なプラズマが発生していることは明らかである。

## 第2章 参考文献

- 1) D.M. Mattox ; Electrochem. Technol., 2, 295 (1964)
- 2) D.M. Mattox ; J. Electrochem. Soc., 12, 1255 (1968)
- 3) T. Spalvins, J. S. Przbyszewski and D.H. Buckley; NASA TND-3707 (1966)
- 4) S. Aisenberg and R.W. Chabot, J. Vac. Sci. Technol., 10, 104 (1973)
- 5) C.T. Wan, D.L. Chambers and D.C. Carmichael; J. Vac. Sci. Technol., 8, No. 6, VM 99 (1971)
- 6) D.M. Mattox and I.E. McDonald ; J. Appl. Phys., 34, 2493 (1963)
- 7) 村山洋一, 松本政之, 柏木邦宏; 電気学会電子装置研究会資料, EDD-74-25, (1974)
- 8) 村山洋一, 松本政之, 柏木邦宏; 応用物理, 47, 485 (1974)
- 9) Y. Murayama ; Japan J. Appl. Phys., Suppl. 2, Pt 1, 459 (1974)
- 10) 早川保昌, 松本 修; “プラズマ化学とその応用”, 裳華房 (1971)
- 11) 塚田 勉, 細川直吉; 電気学会電子装置研究会資料 EDD-75-32, (1975)
- 12) J.R. Frederick and K.C. Ludema ; J. Appl. Phys., 35, 256 (1964)
- 13) 堀内次男, 山口十六夫, 金原 繁; 真空, 11, 285 (1968)
- 14) H.M. Mott-Smith and I. Langmuir ; Phys. Rev., 28, 727 (1926)
- 15) E.O. Jonson and L. Malter ; Phys. Rev., 80, 58 (1950)
- 16) 土手 敏彦; 理化学研究所報告, 44, No.3, 119 (1968)
- 17) 土手 敏彦, 大内幹夫, 川瀬宏海; 理化学研究所報告, 53, No.3, 62 (1977)
- 18) M.J. Druyvestyen and F.M. Penning, 土手 敏彦訳; 低気圧体における放電現象; P140, (1976) 生産技術センター
- 19) 大木道則, 竹林保次, 武藤義一; 化学データブック, (1983) 培風館
- 20) S. Kojima and K. Takayama ; J. Phys. Soc. Japan, 4, 349 (1949)
- 21) M. Kato, S. Masaki and M. Sakata ; Proc. 6th ISIAT, 327 (1982)
- 22) 柏木邦宏, 知久哲巳, 村山洋一; 第20回応用物理学関係連合講演会予稿集, 28 aH6, 静岡大・工(1983)

### § 3.1 緒 言

薄膜形成時に、基板へ飛翔してくる粒子の中に、電荷を持ったものが存在することはかなり以前より研究されていた。またこれらの粒子に対する電界効果に関する報告もある。<sup>1) 2) 3)</sup> <sup>4) - 11)</sup>

粒子の荷電性に関する研究の中で、基板に飛翔してくる蒸発粒子に電子照射を行ない薄膜形成初期過程におけるエピタキシー効果を調べたものに、Mihama<sup>12)</sup> の研究がある。電子照射効果として特別な評価はしていないが、岩塩上へのAu膜形成時にエピタキシー温度が250°Cになることを示しており、電子線照射をしない通常の成膜時より約80°C～100°C低くなっていることを報告している。

この研究は色々な意味で、新しい薄膜形成技術に対するヒントを与えていた。すなわち積極的な荷電粒子の作成と、基板に印加した電圧により粒子に運動エネルギーを与えた時の電界効果に関する研究を行ったことである。それと前後して蒸発粒子に電子ビームを照射して形成されるイオンの薄膜形成時における諸効果についての研究も行なわれていた。<sup>14) 15) 16)</sup>

一方Mattox<sup>13)</sup> はスパッターの直流放電により叩き出された粒子が、真空蒸着の粒子より高い運動エネルギーを有することから、二極スパッターの片方の電極を蒸発源に代えた、いわゆる直流イオンプレーティングを開発した。

どのような方式のイオンプレーティングにしろ、通常の真空蒸着と異なる点は、基板に付着する粒子の持つエネルギーが高いことである。<sup>17)</sup>

イオンプレーティングにおいて、薄膜形成に影響を与える因子を列挙する。

- 1) 基板材質（表面粗さ、清浄さ、結晶構造など）
- 2) 基板温度
- 3) 蒸発物質と蒸発速度
- 4) 蒸着速度と基板面への粒子の入射方向
- 5) ガス圧と種類（不活性、活性）
- 6) ガスイオンのエネルギーと基板面への入射頻度
- 7) ガス高速中性粒子のエネルギーと入射頻度
- 8) 蒸発物質のイオンのエネルギーと入射頻度
- 9) 蒸発物質の高速中性粒子のエネルギーと入射頻度

以上の内で1)～4)までは真空蒸着を行なう際に問題になる条件と全く同一である。

特にガスプラズマを利用するイオンプレーティングは、6), 7) が、その他の方式でも8), 9) がそれぞれ薄膜形成時に何らかの影響を与える。<sup>18)</sup> ガスイオンの割合は、イオン生成方法に大きく依存するが、 $10^{-2} \sim 10^{-3}$  Torr 台のAr グロー放電では、全ガス分子中の 0.1~2 %程度が電離<sup>19)</sup> しているといわれている。

本章では高周波イオンプレーティングによる薄膜形成について述べる。

特にガスイオンや金属イオンを含む雰囲気での薄膜形成について、真空蒸着による膜と対比させながらその特徴を検討する。

膜厚が $1 \mu\text{m}$ 以上の比較的厚くなった膜は、SEMによる観察を行い、膜のモルフォロジイ<sup>20), 21)</sup> (Morphology)について膜の表面、断面構造、結晶性と電界効果との関連性について検討する。

イオンプレーティングにおいて薄膜形成初期のNucleation からGrowth に至る間のイオンの影響を詳しく調べることにより、真空蒸着との違いやエピタキシーについても検討し、諸効果を明らかにする。

### § 3.2 ガスプラズマ中の薄膜形成

直流、高周波いずれの方式によるイオンプレーティングでも、蒸発粒子や基板はガスプラズマ中に置かれ、その中で薄膜形成が行なわれるため、真空蒸着とは多少異なる現象が見受けられる。電子顕微鏡による薄膜観察や成膜中のイオン効果については後節で詳しく論ずるので、ここでは真空蒸着と異なる薄膜形成中の特性について触れる。

#### 3.2.1 電気抵抗におよぼす影響

実験は直径 1 cm の円形蒸発皿部分を持つタンクステンポートを用い、金と銅を蒸発させ、室温のガラス基板上に成膜した。

真空蒸着ならびに二つのイオンプレーティング法により作成した金薄膜の電気抵抗を測定し、図3.1の結果をえた。

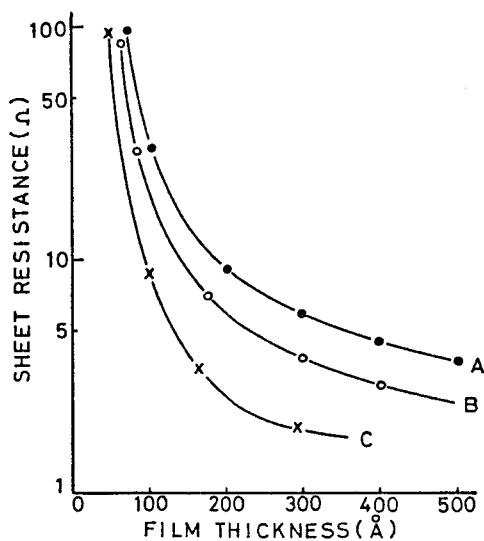


図3.1 三種類の成膜法による金薄膜の電気抵抗

A : 直流イオンプレーティング  
 B : 高周波イオンプレーティング  
 C : 真空蒸着 ( $5 \times 10^{-5}$  Torr)

図のA, B両イオンプレーティングは比較のためアルゴンガス圧  $7 \times 10^{-3}$  Torr, 基板電位 - 1 kV と同じにし, 真空蒸着は圧力  $5 \times 10^{-5}$  Torr で行なった。

真空蒸着膜にくらべ, イオンプレーティング膜の方が電気抵抗が高いのは, 次のように考えられる。

イオンプレーティングでは, 蒸着に比較し膜形成初期段階にできる核密度が高く薄膜形成過程では微細粒子が成長して島状構造を形成するが, 島の大きさは1/10~1/20程度(室温のNaCl上)である。したがって膜厚が増加しても膜の面方向に対しては, 粒界が多く存在すること, またアルゴンガスの膜中への吸蔵などが膜の電気抵抗を高くしている要因と思われる。<sup>22)</sup>

高周波イオンプレーティングに比較し, 直流イオンプレーティングの方が膜の電気抵抗が高いのは, 基板が直接放電電極になるため, アルゴンイオンや金属イオンの基板への直接衝突が激しく, 欠陥の多い膜がえられるものと考えられる。

### 3.2.2 膜厚におよぼす影響

両方式のイオンプレーティングと真空蒸着による膜形成が, 膜厚に影響をおよぼすことを見る

ために、銅を用いて実験を行ない、膜厚をくり返し反射干渉計を用いて測定した。その結果を図3.2に示す。

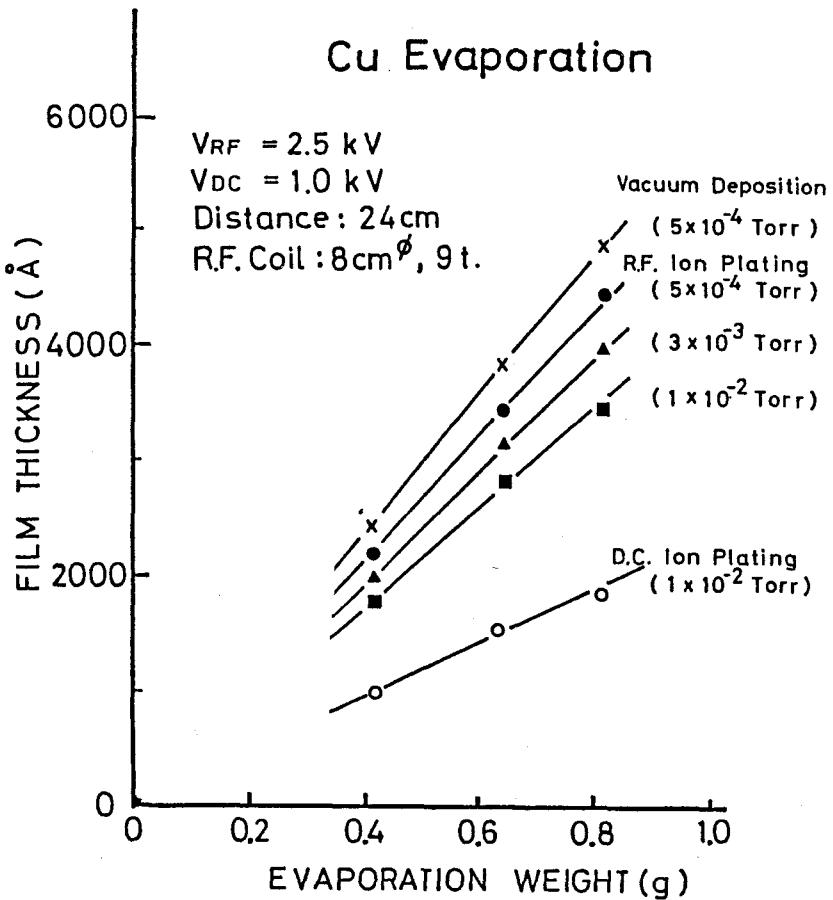


図3.2 三種類の成膜法による膜厚変化

真空蒸着膜に比較すると、同量蒸発させたにもかかわらず、イオンプレーティング膜の方が膜厚（付着量）が薄くなり、この傾向はアルゴンガス圧が高い程顕著になる。同じガス圧でも直流イオンプレーティング膜の厚さが極く薄いのは、成膜中のアルゴンイオンによるスパッター効果で、粒子の付着と同時にスパッター現象がかなりあるからである。

高周波イオンプレーティングでは、成膜中のガス圧が重要な要素となることが実験から判明した。種々の成膜条件下で膜厚のガス圧依存性を測定したのが図3.3である。成膜をする際に基板のすぐ下（約7cm）にステンレス製のグリッド（5mm $\phi$ , 5メッシュ）を設け、-1000Vの電位を印加できるようにし、成膜中に蒸発金属イオンおよびガスイオンのスクリーニングをし、同一量の銅を蒸発させ膜厚の違いを調べた。比較のために同一ガス圧の条件下で真空蒸着も行った。

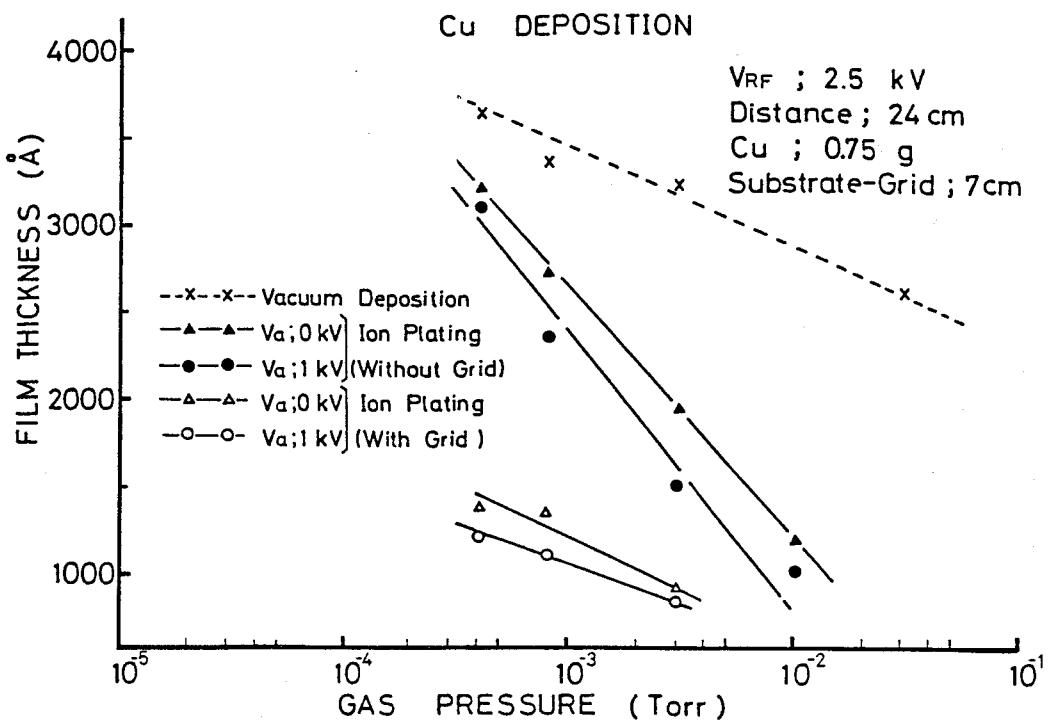


図3.3 成膜中の条件による膜厚変化

真空蒸着の場合、膜厚はガス圧が高くなるに従い減少する。これはガス圧の上昇とともに空間での分子の平均自由行程が短くなり、蒸発粒子が残留ガス分子により散乱されるためである。

グリッドのない通常の高周波イオンプレーティングでは、膜厚のガス圧依存性が大きい。しかし途中にグリッドを置きイオンをトラップした膜は、真空蒸着膜に比較して薄いが、ガス圧依存性は蒸着膜と類似している。このことからアルゴンガスイオンや銅イオンが成膜中の膜面をかなり衝撃していることがわかる。

またイオンを含んだ気体分子の平均自由行程は、中性分子のみの時より短くなることが明らかにされている。<sup>37)</sup> これは気体分子内にイオンが存在すると、その電荷による電界のために、付近の気体分子に偏極を起こさせ、その静電モーメントのためにイオンと他の分子間に引力を生じ、イオンは分子と衝突を起こしやすくなり、ガスプラズマによるガス分子の散乱効果を大きくし、結果的に平均自由行程を短くしている。この傾向はガス圧が低くなれば少なくなり、通常の真空蒸着の状態に近づいてくる。イオンプレーティングでは、以上述べた如く、真空蒸着膜と多少異なる膜形成を示すが、これらは膜中へのガスの侵入や、膜形成中の自己スパッタリングなどが無視できない状態にあるためであり、ガスイオンの色々な挙動が膜形成に顕著に影響を与えていることは明らかである。

### § 3.3 薄膜形成初期過程におよぼすイオン効果

荷電粒子を利用した薄膜形成や、それが膜におよぼす影響などに関する研究は、比較的はやくから行なわれている。これらの多くは真空蒸着法が基になっており、荷電粒子の生成に色々の工夫がなされる程度であった。真空蒸着の薄膜形成過程において、基板への電子線照射効果や、電子ビーム蒸発源を用いた場合に生成される蒸発粒子のイオン効果は、<sup>1)</sup> Hill, <sup>2)</sup> Stirland, <sup>25)</sup> Kennedy らによって報告されている。

Hill は、ガラス基板表面を電子線照射し、その上に蒸着した金薄膜の電子顕微鏡観察から、薄膜成長初期における核発生が多く、連続膜になりやすいことを報告している。Stirland は、Hill と同様な実験方法で基板に岩塩を使い、その表面を電子線照射した後蒸着された膜は、電子線照射しない基板上のものより、島状構造の粒子が大きく成長し、比較的膜厚の薄いところから連続膜になりやすく、膜の結晶構造も常に (001) 方位をとることを明らかにしている。

一方、<sup>26)</sup> <sup>28)</sup> Schvermeyer らは電子ビーム蒸発源を用いて薄膜形成を行なうときに、溶融された金属材料 (Ta) が真空中へ飛翔する際に、微量ながら金属 (Ta<sup>+</sup>) イオンが含まれていることを観測している。

また蒸着中の基板面に垂直あるいは水平方向に電界を印加した時の膜の形成過程における電界効果に関する研究もある。<sup>4)</sup> <sup>- 11)</sup> これら特殊な方法による色々な効果は、いずれも単純な真空蒸着に対し薄膜の初期形成過程において、蒸発粒子中にイオンが含まれていることによる効果を見出し、さらに薄膜生成に新しい方法を見出すきっかけとなったものと考えられる。

このように真空蒸着に関する種々の研究は、枚挙にいとまがない。荷電粒子や電界効果に関する研究以外の、薄膜形成初期過程に関する研究は、核形成理論の導出に関する内容のものが多いが、イオンプレーティング膜の形成初期過程に関する研究は少なく、2, 3を数えるのみである。<sup>28)</sup> <sup>29)</sup> <sup>30)</sup>

本節では高周波イオンプレーティング（以後本章では特に断わらない限り、イオンプレーティングと記す。）による薄膜形成初期過程を、透過電子顕微鏡（以後TEMと記す）、反射電子線回折（以後RHEEDと記す）により観察し、合わせて薄膜形成過程におよぼすイオン効果についても考察することにする。

#### 3.3.1 実験装置

この研究に用いた装置は、基本的には図2.1の装置と同じであるが、イオン効果の研究目的のため蒸発源を二つ設け、一方は蒸着用、一方はイオンプレーティング用とした。装置内の概略を図3.4に示す。装置は直径50cmのガラス製ベルジャーを有する通常の蒸着装置で、排気系は油

拡散ポンプと油回転ポンプから成り立っている。

高周波放電のコイルは、外径 5 mm  $\phi$  のステンレスパイプを直徑が約 15 cm 程度で 4 回巻いたものである。蒸発源と基板ホルダー間にはシャッターを設け、色々な条件下でのプレーティングが有効にできるよう工夫してある。

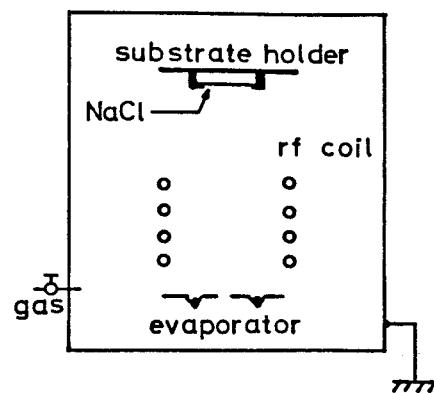


図 3.4 実験装置概略図

### 3.3.2 実験方法

実験に用いた基板は、すべて空気中劈開した岩塩の(001)面である。同種の基板を使用したのは、薄膜形成の初期段階を電子顕微鏡で比較観察するためである。

まず装置内を  $\sim 10^{-6}$  Torr 程度まで十分排気する。排気系の主バルブを全開のままで、可変リーグバルブにより Ar ガスを、 $3 \times 10^{-4}$  Torr 程度まで導入し、この圧力を実験が終了するまで維持する。次に高周波電源より電力をコイルに印加すると（全実験とも 200W），装置内に Ar の高周波放電（低温プラズマ状態）が生じ、このままでシャッターを開けば基板表面が直接プラズマに曝され、基板電位を印加しなくともセルフバイアス効果でイオン衝撃を受ける状態となる。イオン衝撃は、表面のクリーニング効果や、基板表面ポテンシャルに対して核発生の確率を高める効果があるため<sup>2) 31)</sup>、イオンプレーティングの成膜条件の一つにあげることができる。実験条件としてイオン衝撃を行う場合は、母材料を蒸発させる前に所定の時間行なう。次に金を蒸発させる。蒸発速度は蒸発源のフィラメントに流す電流により調整できる。金の蒸発時間は、特別な条件下における場合を除き、膜厚をほぼ一定にするため 5 分とし、蒸発速度は  $10 \text{ \AA/min}$  と極めて遅くした。これは膜の初期成長時に現われる応力の大きさや方向のばらつきをなくし、ひずみが生じるのを避けるためである。

膜厚は重量法を用いた計算から、あらかじめ一定量の金を蒸発源に載せ全量を蒸発することにした。プレーティング後は全試料とも装置内の真空中で約 5 分間放置した後、取り出した。岩塩の劈開面上にプレーティングされた金膜を電子顕微鏡観察試料とするため、その上にカーボン膜をうすく蒸着した。それを蒸留水中に入れ、基板の岩塩を溶かし、水面上に残った膜をメッシュでくくい、観察用試料とした。

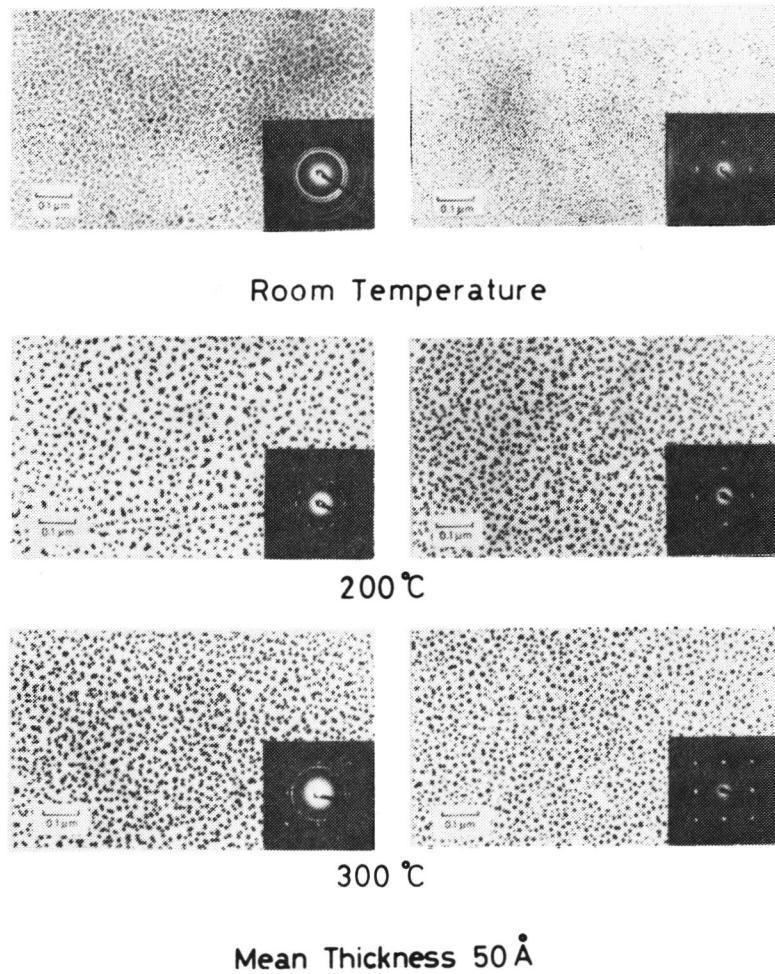
### 3.3.3 実験結果と検討

#### (a) 真空蒸着膜とイオンプレーティング膜

真空蒸着ならびにイオンプレーティングにより種々の条件下で金をNaCl の (001) 勃開面上に成膜し、えられた膜をTEMで観察し、同時に電子線回折法（以後HEDと記す）を用いて膜の結晶性を観察した。

図3.5は基板が室温、200°C、300°Cにおける膜の粒子の形態を示す。

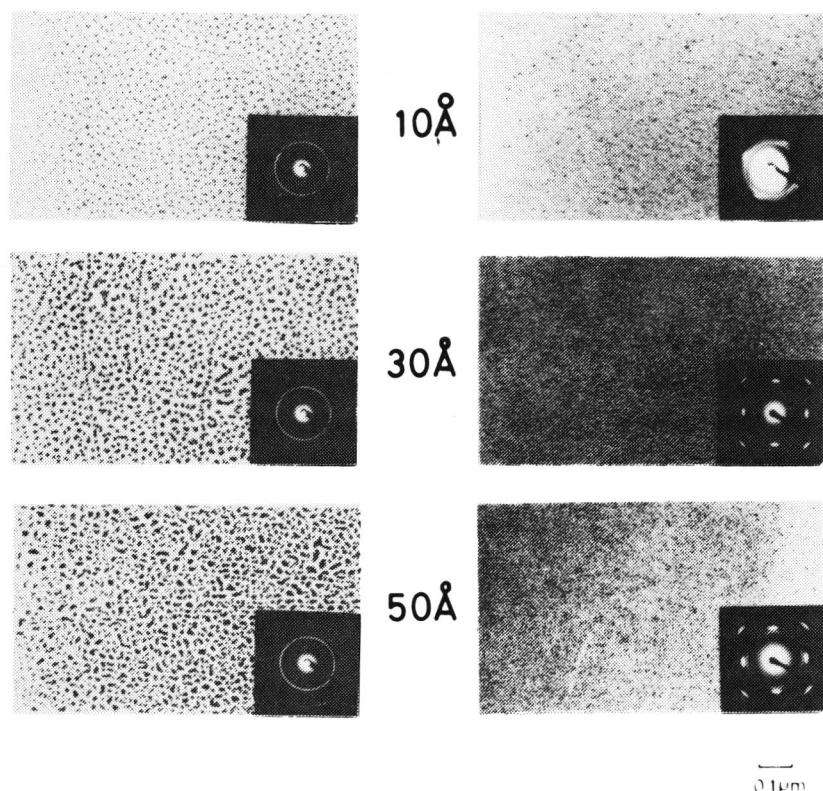
室温の場合、真空蒸着膜にくらべイオンプレーティング膜の方が粒子が細かく緻密である。



Vacuum Deposition  
Pressure :  $5 \times 10^{-5}$  Torr

R.F. Ion Plating  
Ar Pressure :  $3 \times 10^{-4}$  Torr  
R.F. Power : 200 W

図3.5 NaCl (001) 面上に形成した金薄膜の  
電子顕微鏡写真 (基板温度変化)



Sub.Temp. : R.T.

Vacuum Deposition

R.F. Ion Plating

図3.6 NaCl (001) 面上に形成した金薄膜の  
電子顕微鏡写真 (膜厚変化)

HEEDパターンよりデバイシェラー環とスポットの混在が観測され、これらの結果、多結晶と纖維構造との混在する膜であることが認められる。これは真空蒸着膜では観測できない重要な結果であり、蒸発粒子の中にイオンが混在してできた膜の大きな特徴といえる。基板温度が300°Cになると、真空蒸着膜では(001)方位に成長した粒子と多重双晶粒子(multiply twinned particle)の混在が観測され、HEED图形中にも多重双晶粒子を示すスポットが現れる。一方イオンプレーティング膜では、(001)方位を示す粒子が大部分であり、HEEDパターンも(001)方位を示すスポットのみが観測され、いずれの基板温度でも、イオンが混在してできた膜はエピタキシーがよく、室温であっても方位性を有する結晶が混在するHEEDパターンが見受けられる。

エピタキシーを考える場合には、基板結晶面と膜の格子定数の差の割合、 $m = (b - a) / a \times 100$  ( $a$  : 膜の格子定数,  $b$  : 基板結晶面の格子定数) で表わされるミスフィット(misfit)が問題になる。

NaClの(001)面は $d = 5.52\text{ \AA}$ , Auは $d = 4.08\text{ \AA}$ であるので、 $m = -26.08\%$ となる。このミスフィットの値は、非金属結晶面上における金属薄膜の組合せの中では、大きい方である。

真空蒸着に比較してイオンプレーティングの場合は、成膜前にArガスによるイオン衝撃を行なうことにより、基板の表面ポテンシャルに変化ができ、nucleation siteの数が増加し分布が一様になる。従って基板上に原子が凝集してできる核密度が高くなり、さらに膜成長段階における粒子密度は、明らかに真空蒸着膜よりも高い。このようなイオン衝撃の効果は、真空蒸着膜の場合にも類似の傾向が見られるが、

イオンプレーティングほど顕著ではない。

図3.6に膜厚を変化した場合の真空蒸着膜とイオンプレーティング膜の電子顕微鏡写真を示す。平均膜厚が10\text{\AA}程度の極く初期段階から、イオンプレーティング膜は真空蒸着膜に比べ、粒子密度がすでに高くなっていることが認められる。膜厚に対する粒子密度を電子顕微鏡写真から計測すると、図

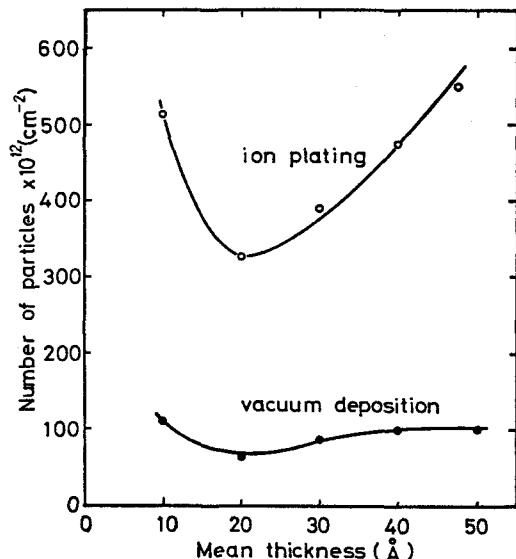


図3.7 NaCl(001)劈開面上の粒子数  
(基板温度: 室温)

3.7のような結果となる。

膜厚が20Å付近で一時的に粒子密度が減少するのは、極く初期に発生した核のみを中心にして、粒子が成長を開始するためであり、成膜時間と共に膜厚が増加すると粒子相互間に二次粒子生成 (secondary nucleation) と思われる微小粒子の発生が見うけられ、さらに島状構造を有する膜へと成長するものと思われる。

真空蒸着膜にくらべイオンプレーティング膜の方が5～6倍ほど粒子密度が高い。したがって粒子径や粒子間隔が小さく、膜厚が30Å程度以上になると、境界の狭い島状構造 (island structure) を有する膜の成長が観測される。この時、真空蒸着膜のように劈開した岩塩面のステップに沿って粒子が並びながら成長することがなく、成膜中における岩塩面のステップによる影響はほとんど認められない。

この原因は明確ではないが、イオンプレーティング膜の場合は、岩塩面上に存在するステップが、Arガスによるイオン衝撃のため無くなるものと考えられる。すなわち基板の表面状態が膜成長時の結晶性や構造に、直接影響を及ぼすことが認められる。

#### (b) 二重蒸着膜効果

真空蒸着膜とイオンプレーティング膜のエピタキシーならびに結晶の方位成長の効果を調べるため、同一基板へ真空蒸着とイオンプレーティングを交互に行ない、薄膜成長機構を調べた。

##### (b-1) プレーティング膜/蒸着膜/基板

NaCl (001) 弔開面にまず平均膜厚10Å程度の金を真空蒸着し、さらにつづけてその上にイオンプレーティング膜をおよそ40Å程度成長させ、平均膜厚を約50Åの金薄膜を作った。この時の代表的な試料の電子顕微鏡写真を図3.8に示す。

10Åの真空蒸着膜上に重ねたイオンプレーティング膜は、図3.6の真空蒸着のみで得られた粒子の間に、イオンプレーティングにより新しい粒子の核生成が行なわれ、微細な島状構造を作り出しているのが見られる。しかし回折图形は、多結晶を示すデバイシェラー環が現われており、イオンプレーティングを行ったにもかかわらず、生成された膜は多結晶膜であることを示している。

##### (b-2) 蒸着膜/プレーティング膜/基板

前項とは逆に、NaCl(001)劈開面にまず金を平均膜厚10Å程度イオンプレーティングし、つづけてその上に真空蒸着膜をおよそ40Å成長させ、平均膜厚が50Åの金薄膜を作った。代表的な試料の電子顕微鏡写真を図3.9に示す。

通常の真空蒸着膜にくらべ、50Å程度の膜厚すでに島状構造から連続膜へ移行しつつあるこ

とが見受けられる。回折パターンからは、基板が室温であるにもかかわらず、(001)方位を示す斑点が見られ、初期成長段階から方位配列を示すような結晶成長が行なわれ、エピタキシーのよいことを示している。このように二つの実験から膜成長は、初期過程でおきた薄膜形成時の影響を大きく受けるものと思われる。

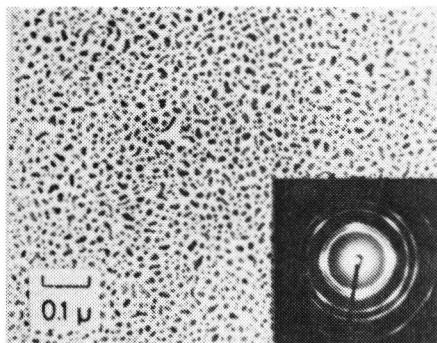


図3.8 真空蒸着の後イオンプレーティングした金薄膜

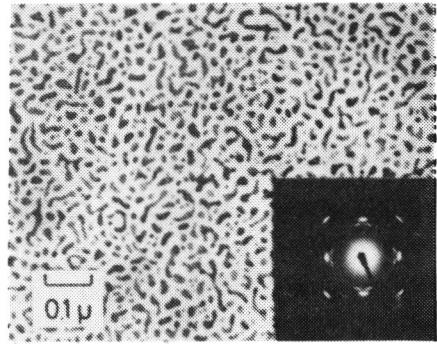


図3.9 イオンプレーティングの後真空蒸着した金薄膜

よって 膜厚が比較的厚くなっても、この傾向が継続するか否かを調べるために、同種の基板にまず50Åのイオンプレーティングを行ない、その後真空蒸着を約2000Å行ない、平均膜厚が2050Å程度の二重構造を持つ試料を作り、RHEEDで結晶構造を調べた結果を図3.10に示す。

(a) はイオンプレーティングのみで50Å成膜したもの、(b) は真空蒸着のみで2000Å成膜したものである。

この (a), (b) 2つの過程を同一装置内で順に行ない成膜したもののRHEEDパターンが (c) である。その結果、(c) には弱いデバイシェラー環と (001) 方位を示す強い回折斑点が見られ、多結晶と方位配列している結晶が混在し、膜厚の薄い時の結晶方位配列がそのまま残ることが認められた。この結果、平均膜厚が薄い場合の結果と同様に、薄膜形成の初期段階における構造と結晶性が、その後の薄膜形成機構を決定することが判明した。

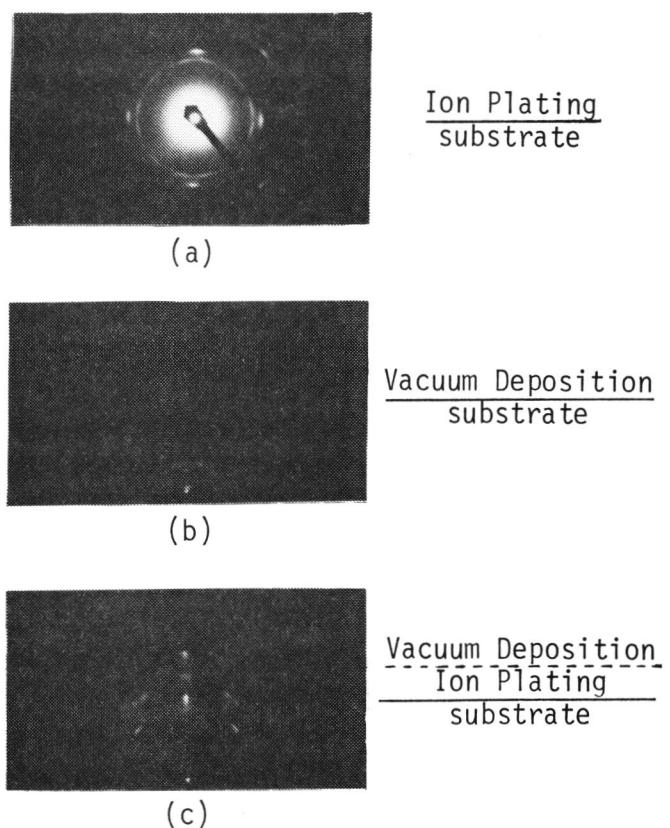


図3.10 金薄膜の反射電子線回折像

### (c) 基板電位効果

イオンプレーティングでは、装置内に導入したガスによりプラズマが起き、装置内全体がコイルからの電界に応じたガスプラズマ状態の中にある。ガスプラズマはその性質から、アース電位に対し正側に数十Vのプラズマ電位を生じている。基板がアースされているとセルフバイアスの現象から、基板はプラズマ電位に対し数十V負にバイアスされていることになる。したがって基板電位も薄膜成長に影響を与えると考えられる。特にイオン化された粒子が基板に付着するイオンプレーティングの場合は、その効果も大きいと思われる。

基板を電気的導電性にしたものと、絶縁性のものとに分け、さらに各々をアースポテンシャルとフローティングポテンシャルに分け、4種類の異なる状態の基板上に平均膜厚が50Åのイオンプレーティング膜を作った。

絶縁性基板は岩塩の劈開面を用い、導電性基板は岩塩の劈開面上にカーボンを約100Å程度蒸着し導電性を保ったものを使用した。各々の基板上にえられた膜の電子顕微鏡写真を図3.11に示す。

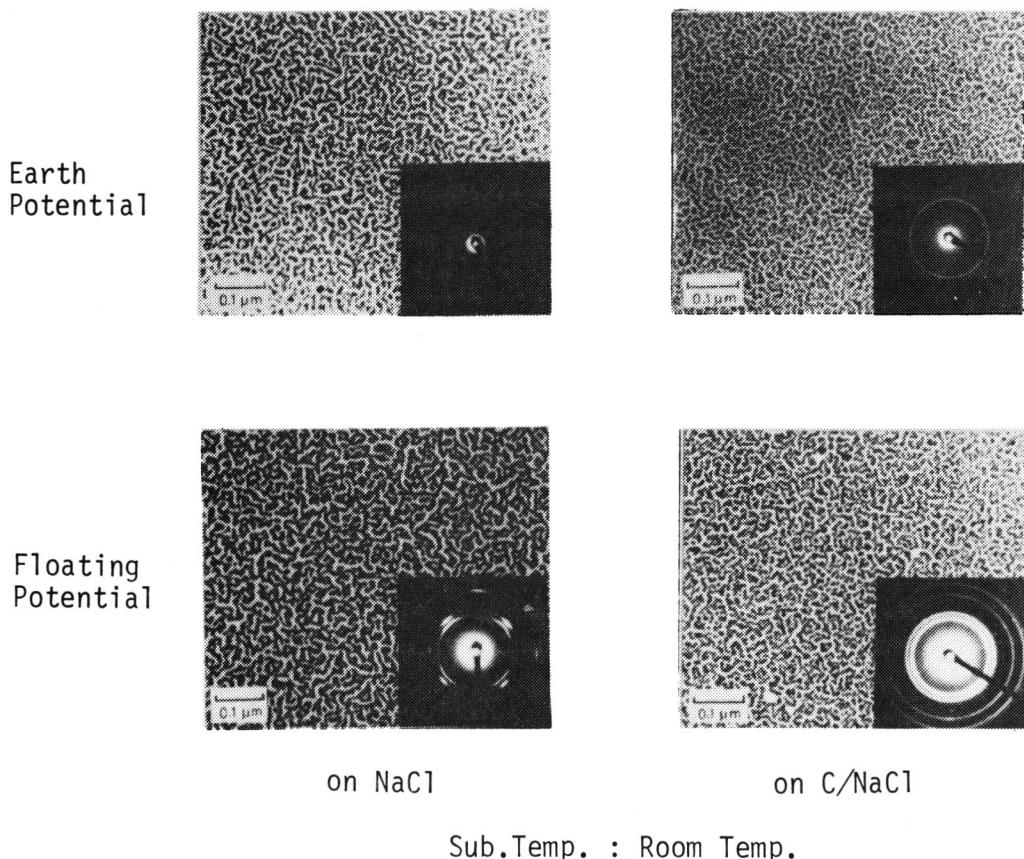


図3.11 基板の種類と電位の違いによる金薄膜

絶縁基板上にえられた膜は、導電性基板上の膜よりも多少粒子径が大きく、回折図形から比較的結晶性のよいことを示している。これは基板に到達したイオンが、基板面に滞在する時間が、導電性基板より長いため、結晶構造に対するイオンの効果が表われている。逆に導電性基板上の膜は、イオンの効果が見られず配向性のない多結晶膜がえられている。

基板電位に関しては、アースポテンシャル基板の方が、結晶性もよく粒子密度も高い。これは基板がセルフバイアス効果によりプラズマ電位に対し負にあるため、イオン衝撃やプレーティング中に基板に到達するイオンのエネルギーが高くなり、基板の表面ポテンシャルに影響をおよぼすためと考えられる。

一方フローティングポテンシャルにある基板は、その表面ポテンシャルがプラズマ電位に依存し、イオンのチャージ現象により、基板は正電位となり、イオン衝撃の効果も少なくなる。これらのちがいが薄膜形成に微妙に影響を与えるものと思われる。

#### § 3.4 イオンの存在と膜のモルホロジイ

イオンプレーティングでは、プレーティング中でも基板表面は、ガスイオン、蒸発物質のイオン、励起粒子などの高いエネルギーを持った多くの粒子により絶えず衝撃を受けており、その中で粒子が凝結しながら膜形成が行なわれる所以あるから、膜の構造変化が大きい。本節では種々の条件下で成膜した厚い膜の、表面ならびに断面構造をSEMにより観察し、イオンの存在と膜のモルホロジイ (morphology) について検討する。

##### 3.4.1 イオン効果

図3.12 にNaCl(001)劈開面上に平均膜厚200Å程度にイオンプレートした金膜のTEM像とHEEDパターンを示す。基板温度が300°Cで成膜したため、膜は積層欠陥 (stacking fault) がはっきり認められ、(001) 方位に成長した単結晶膜であることが分かる。

特にイオンの効果を観察するために、図2.1の基板ホルダーの直前にグリッド (3mm角ステンレスメッシュ) を置いて、-200 Vの電位を印加し、基板に入射するイオンをスク



図3.12 積層欠陥を持つイオンプレーティング膜  
(基板温度: 300°C)

リーニングした場合と、そう  
でない場合にえられた膜の S  
EM像と膜表面の RHEED  
パターンを図3.13に示す。

電気的絶縁性を持つNaCl  
基板上では、グリッドの無い  
場合基板に到達したイオンは、  
イオンの状態で留まる時間が  
あり、いわゆるイオンの効果  
を示し、えられた膜は単結晶化している。

グリッドを設けイオンをトラップした膜は、膜形勢に際しイオン効果を示さず、RHEEDパターンもデバイシェラー環を示しており、結晶化が見られない。これに対し電気的導電性を持つ金属基板上では、イオンが到達するとすぐ中性粒子に戻るため、グリッドの有無にかかわらずイオンの効果は少なく、この場合は粒子の持つ運動エネルギー効果のみが考えられ、単結晶化の度合は少ない。

### 3.4.2 ガス圧効果

膜構造におよぼすガス圧効果を示すプレーティング膜のSEM像とRHEEDパターンを、図3.14に示す。

成膜中のガス圧が $3 \times 10^{-3}$  Torr 中で作られた膜は、基板面に垂直方向に柱状構造 (columnar structure) が見られる。ガス圧 $5 \times 10^{-4}$  Torr,  $8 \times 10^{-5}$  Torr で作られた膜は、柱状構造がなくなり、粒子の緻密な膜がえられる。これらの結果より、イオンプレーティング膜も真空蒸着膜同様に、より低い圧力中で成膜した方が緻密で表面の滑らかな膜がえられることが分かった。

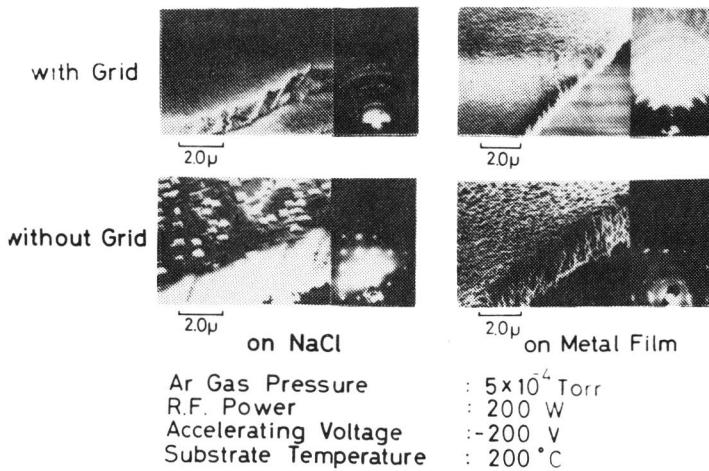


図3.13 イオン化粒子のスクリーニング効果

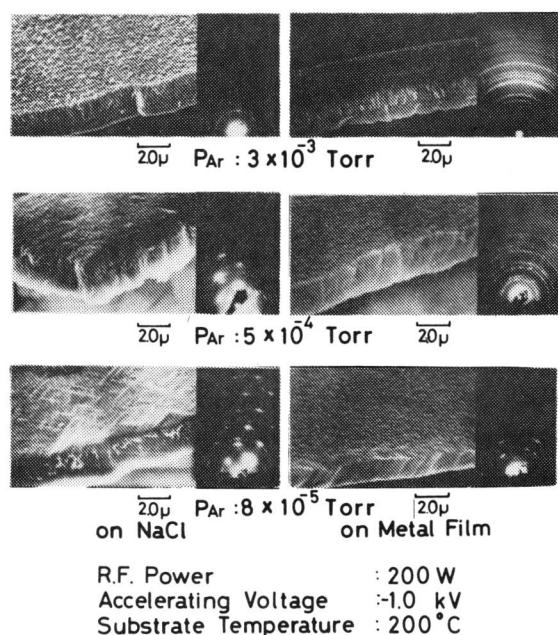


図3.14 膜構造におよぼすガス圧効果

### 3.4.3 基板電位効果

絶縁性基板と導電性基板の両方を一緒に保持し、基板に負電位を印加し、飛翔してくる粒子に運動エネルギーを与えて成膜した金薄膜の構造を図3.15に示す。

図のRHEEDパターンからわかるように、結晶化は必ずしも基板電位の大きい方が良好とは言えず、基板に入射してくる粒子の運動エネルギーのみが結晶成長に寄与するとは思われない。イオンの効果がかなり影響することは、絶縁性基板上でえられた膜に、クリスタルハビット(crystal habit)が観察されることからも明らかである。

イオンプレーティングは蒸発粒子の一部がイオン化されるので、基板に加えた電位方向に対しても膜構造が影響を受ける。図3.16は電位を基板面に垂直と平行方向に印加した時えられたSEM像とRHEEDパターンであり、真空蒸着膜と比較してある。垂直方向では、電位の方向に膜成長が行なわれ、粒子の柱状組織が基板に垂直に成長していることが観察できる。これに対し平行方向では、粒子の柱状組織は全く現れず、滑らかな膜面の形成が行なわれており、RHEEDパターンからは、結晶性が悪くなり多結晶化へと進行する。これは平行方向の振動電界が膜形成時における基板面上の粒子に大きく寄与していると思われる。

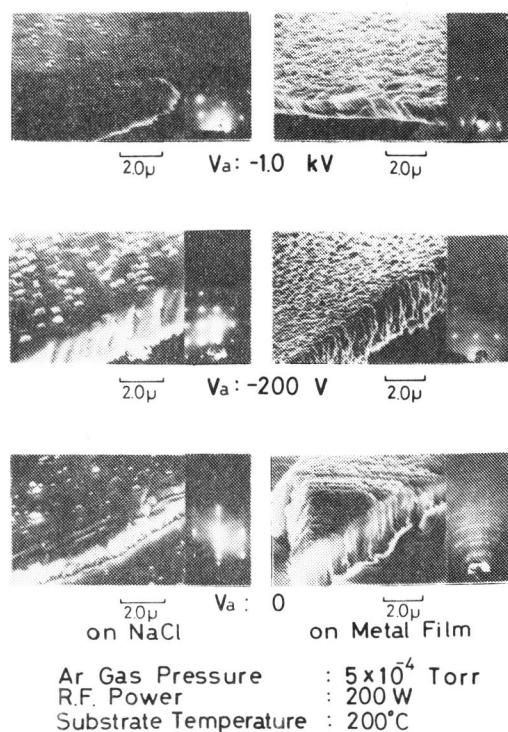


図3.15 膜構造におよぼす基板電位効果

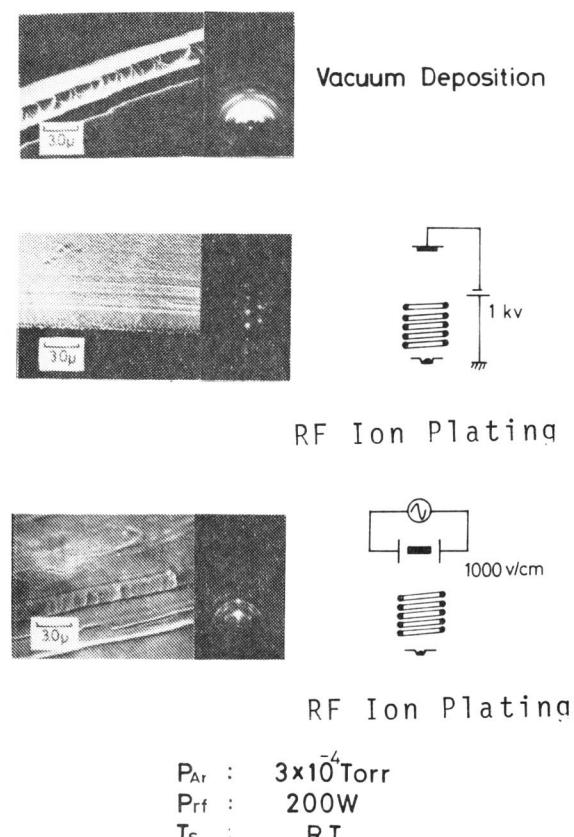


図3.16 膜構造におよぼす電界効果

### 3.4.4 Figure of Merit of Morphology (FOM)

Carmichael らは膜のでき具合を評価するのに“Figure of Merit of Morphology”(FOM)という概念を導入している。<sup>20)</sup> これはFOM値を0から100まで分割して考え、その値で膜を評価しようというものである。図3.17にFOMの概念図を示す。例えばFOMが「100」というのは高密度で平滑な面を持つ膜で、FOM「0」は粒子が大きく粗面を持つ膜であり、FOM「50」はその中間である。そして100°C～600°Cのステンレススチール基板上に色々な条件で銅をイオンプレーティングし、成膜条件とFOMの関連性を研究した。この際のイオンプレーティングは、直流イオンプレーティングに、熱電子照射を加えた改良形のものである。

FOMは、ガス圧、基板面に対するイオン衝撃電力、成膜速度、基板温度の四要素の組合せで決まることを明らかにしている。

高いガス圧(低真空)でFOM値の大きい膜を作成するには、成膜速度を遅く、イオン衝撃電力を大きめに選択する必要があり、成膜速度を速くしてFOM値の大きい膜をえるには、より低いガス圧(高真空)中でイオンプレーティングした方が良好な結果が得られるこを明らかにしている。

図3.18は作製法の違いによる銅薄膜の構造を示したものであるが、ガス圧の違いによるFOMとの関連性が良く観察できる。

特にRHEEDパターンからは、ガス圧の違いにより結晶性も異なることがよく分かる。

イオンプレーティングのもう一つの特長に異状粒子が見られることである。金薄膜を作る際に

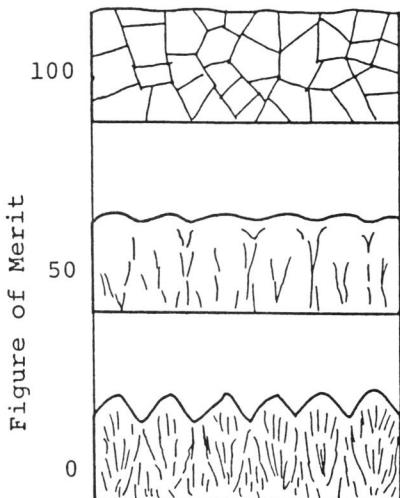
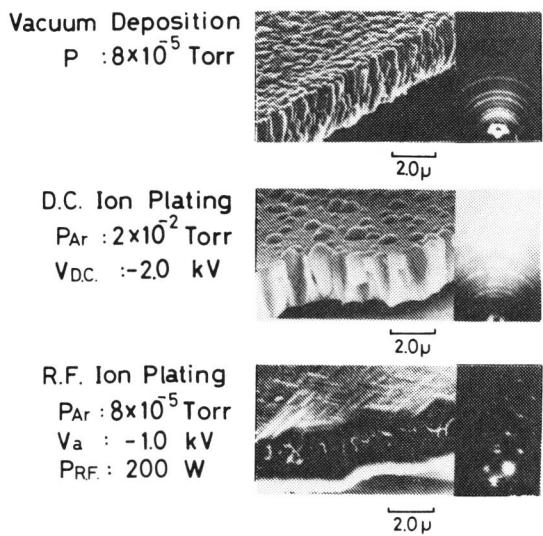


図3.17 FOMの概念図

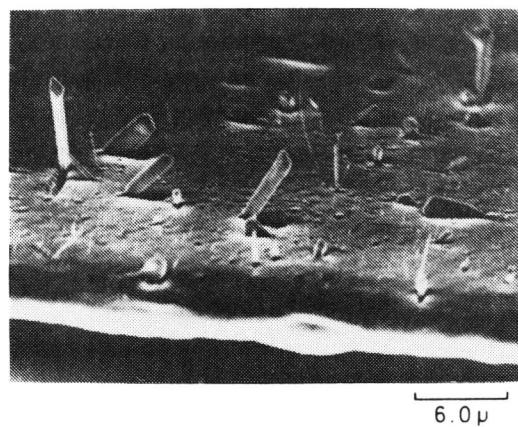


Substrate Temperature : 200°C

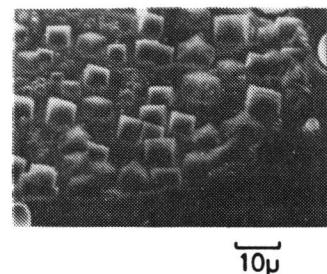
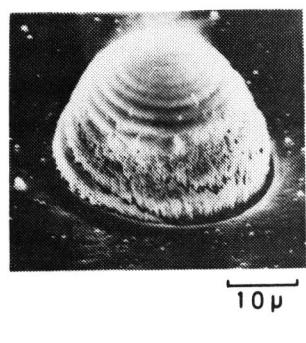
図3.18 製法の違いによる膜構造

見られた代表的なS E M像を図3.19に示す。異状粒子はいずれも結晶性が良い時に現われる形であるが、この過程の解析はまだ行なっていない。

これらの異状粒子が見られる一般的な成膜条件は、第一に成膜速度が非常に速いことと、ガス圧が $10^{-3}$  Torr台より高いことである。その他の条件も影響すると思われるが、上記の二条件は必要不可欠である。この条件をCarmichael らのF O M値の考えに当てはめれば、柱状で欠陥を持った膜がえられる条件に一致する。いずれの異状粒子も薄膜形成初期にそれらを成長させるsiteが何らかの原因でできたためと考えられる。



( a )



( b )



( c )

図3. 19 金薄膜上に見られた代表的な異状粒子

- (a) 金のwhisker
- (b) 螺旋転移を持った粒子
- (c) (001) 配向を示す粒子

### § 3.5 イオンプレーティングにおけるプラズマ効果

イオンプレーティングに用いる比較的高いガス圧範囲（数十 Torr  $\sim$   $10^{-1}$  Torr 程度）のプラズマでは、ガスのみの系においては、プラズマ CVD により薄膜形成を行うことができる。このガス圧範囲でイオンプレーティングを行うと、微粒子ができる。これは蒸発された粒子もイオンや励起粒子になり内部エネルギーを持ち、特にイオンは核になりやすく微粒子が生成する現象を起こしやすいためである。

微粒子が生成される範囲内で、N<sub>2</sub>などの反応性ガスを用いると窒化物微粒子の生成が見られ、Fe を蒸発させた場合には図 3.20 に示すような Fe-N 系の晶癖を持った微粒子がえられる。

本研究におけるイオンプレーティングは、主に  $10^{-3}$  Torr  $\sim$   $10^{-5}$  Torr のガス圧範囲にて行った。

この範囲内では、基板上に成長する膜面は常に蒸発粒子の付着と同時に、ガスイオンや蒸発物質のイオンによる衝撃を受け、薄膜成長とスパッター現象が進行している。薄膜成長が行われるのは、

$$\text{Deposition rate} > \text{Sputter rate}$$

の関係が存在する場合であるが、スパッター現象の影響が意外に大きく、特に不活性ガスによる膜面の損傷（damage）が大きい。従ってイオンプレーティングは、より低圧にて行うことが、ピンホールの少ない緻密な膜をえるための重要な条件であることが、実験的に立証されている。

イオンプレーティングにおける諸現象を基に真空蒸着と比較し、プラズマの物理的特徴を挙げると、

- ・成膜前に基板に対しガスイオン衝撃を行ない、基板面を物理的にクリーニングできる。
  - ・基板電位を印加することにより、蒸発粒子中のイオンに運動エネルギーが与えられ、膜の付着力の向上が見られる。
  - ・ガス分子や蒸発粒子同士の衝突回数が多いため、粒子の分解も起こるが、また結合が起こる確率も非常に高く、多元素による複合薄膜の形成がしやすい。
  - ・薄膜形成過程における生成条件は多くなるが、それにより膜の諸物性がある程度制御できる。
- などがあり、イオンプレーティングは、プラズマ空間での材料創製と考えることができ、プラズマの効果は、その空間内の粒子にエネルギーを与えることに帰結する。

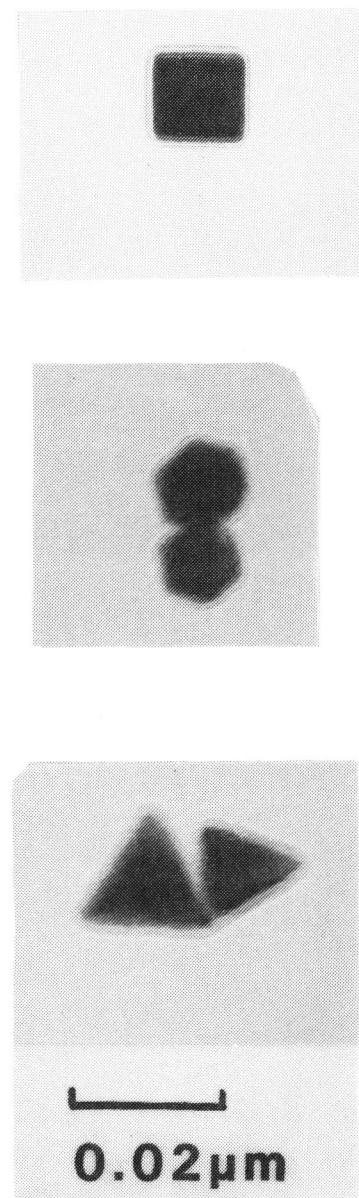


図3. 20  $\text{N}_2$  ガス中でえられた晶癖を持った Fe-N系微粒子

$\text{N}_2$  ガス圧 : 0.5 Torr

R. F. Power : 300 W

### § 3.6 結 言

本章では高周波イオンプレーティング装置の概要とプラズマ形成時における電気的特性、ガスプラズマ中の薄膜形成時における諸特性を述べ、さらに真空蒸着膜と比較しながらイオンプレーティング膜の特長を詳述した。イオンプレーティングはガスプラズマ中の薄膜形成であり、その際の問題点として膜厚をとり上げ、成膜時の諸条件によりどの様な変化が見られるかを指摘した。

さらに薄膜の形成初期段階におけるイオン効果を、色々な実験から見出し、透過電子顕微鏡観察と電子線回折から検討を行なった。

薄膜形成初期段階から、真空蒸着膜に比べイオンプレーティング膜の違いが明確に現れており、特に粒子は径が小さく高密度になる特長があり、またエピタキシーしやすく結晶性が良いことを明らかにした。これらの特長の原因は明らかではないが、解離エネルギーを持ったイオンが安定になろうとするために、他の励起粒子、中性粒子と結びつきやすいためと思われる。

真空蒸着における核形成に関する理論は色々あり、各々が現象論的なモデルを提案しているが、その出発には多くの仮定が取り入れられている。特にガスプラズマ中の核形成に関しては、いずれのモデルに当てはまるかは、目下のところ不明である。<sup>32)</sup>

一般に薄膜の形成過程は通常次の三つの型に分類されている。

- (A) 三次元核生成 : Volmer—Weber 型
- (B) 単層成長 : Frank—van der Merwe 型
- (C) 単層上核生成 : Stranski—Krasanov 型

特にイオンプレーティングの場合は、本章における実験結果より、薄膜形成初期過程から微細粒子が非常に多くでき、微細粒子同志のcoalescence が起こっていることから、Volmer-Weber 型の三次元核生成が起きていることが明らかである。

イオンプレーティング膜は、真空蒸着膜に比べてエピタキシャル温度 (epitaxial temperature) が低い。<sup>33)</sup> NaCl 勃開面上の金膜に関しては Ino<sup>ら</sup>により見出されている。NaCl を空气中勃開したものと、真空中勃開（蒸着寸前に勃開する）したものに同一装置内で金を蒸着し、優先方位とエピタキシャル温度を調べた結果、真空中勃開面より空气中勃開面上でえられた膜の方がエピタキシャル温度が低いことを明らかにしており、勃開面上にある程度の吸着ガス層が存在する時の方が、エピタキシャル成長を起こしやすいことを示している。吸着ガス層の種類については、Mihama<sup>34)</sup> や Matthews<sup>35)</sup> によって H<sub>2</sub>O ガスが一番影響の大きいことが明らかにされている。

以上のような現象を考慮すれば、イオンプレーティングは、基板面が常にガスイオンに曝されている状況下であるから、エピタキシャル成長を起こしやすい方向にあることは確かであり、真空蒸着膜より100 °C～150 °C程度低い温度でエピタキシャル成長をしていることが明らかである。

イオンの存在における膜の形態については、前述の Carmichael らの実験と一致する。

平滑で緻密な膜をえるには、極力低圧（高真空）中で、成膜速度を遅くすれば、実用的な良質の膜がえられ、膜の結晶方位は、電界を印加することにより変えられることが明らかになった。

イオンプレーティング膜に見られる異状粒子は、結晶学的な見地からは面白い存在ではあるが、薄膜に関してはウィスカーやらせん転位粒子などの研究報告はほとんど見当らない。

いずれの粒子もガス圧が高く、蒸発速度の速い場合に現われるため、気相中での結晶成長ではあるが、飽和状態に近い気相であることでもあり、液相からの固相析出現象に類似したプロセスとも考えられる。<sup>36)</sup>

本章では、高周波イオンプレーティングによる薄膜形成とえられた膜について、真空蒸着膜と比較しながら論じ、ガスプラズマやイオンの存在が薄膜形成過程に与える影響について明らかにするとともに、プラズマの効果について考察した。

### 第3章 参考文献

- 1) R. M. Hill; *Nature*, 207, 26 (1965)
- 2) D. J. Stirland; *Appl. Phys. Lett.*, 8, 326 (1966)
- 3) M. Takagi, S. Suzuki and K. Tanaka; *J. Phys. Soc. Japan*, 23, 134 (1967)
- 4) K. L. Chopra; *Appl. Phys. Lett.*, 7, 140 (1965)
- 5) K. L. Chopra; *J. Appl. Phys.*, 37, 2249 (1966)
- 6) Y. Murayama, K. Kashiwagi and M. Matsumoto; *J. Phys. Soc. Japan*, 31, 303 (1971)
- 7) K. Mihama and M. Tanaka; *J. Cryst. Growth*, 2, 51 (1968)
- 8) E. Ahilea and A. A. Hirsch; *J. Appl. Phys.*, 42, 5601 (1971)
- 9) M. F. Esteban and J. M. Rojo; *Thin Solid Films*, 15, S 7 (1973)
- 10) G. Shimaoka; *J. Crys. Growth*, 31, 92 (1975)
- 11) Y. Murayama, K. Kashiwagi; *Proc. 7th Inter. Vac. Congr. and 3rd Inter. Conf on Solid Surfaces*, 1721, Vienna (1977)
- 12) K. Mihama; *J. Vac. Sci. Technol.*, 6, 480 (1969)
- 13) D. M. Mattox; *Electrochem. Tech.*, 2, 295 (1964)
- 14) 柏木邦宏, 村山洋一; 第19回応用物理学関係連合講演会予稿集, 31 a A 7, 千葉大 (1972)
- 15) 柏木邦宏, 村山洋一; 第33回応用物理学会学術講演会予稿集, 29 a L 6, 北大 (1972)
- 16) Y. Murayama; *J. Vac. Sci. Technol.*, 12, 876 (1975)
- 17) 小宮宗治; *応用物理*, 46, 185 (1977)
- 18) D. M. Mattox; *J. Vac. Sci. Technol.*, 10, 48 (1973)
- 19) S. Aisenberg and R. W. Chabot; *J. Vac. Sci. Technol.*, 10, 104 (1973)
- 20) C. T. Wan, D. L. Chambers and D. C. Carmichael; *Proc. 4th ICVM*, 231 (1974)
- 21) B. A. Movchan and A. V. Demchishin; *Fiz. Metal. Metalloued.*, 28, 653 (1963)
- 22) 小林一夫, 柏木邦宏, 村山洋一; 第42回応用物理学関係連合講演会予稿集, 8 p G4 (1981)
- 23) T. Spalvins, J. S. Pryzybyszowski and D. H. Buckley;  
NASA TND-3707 (1966)
- 24) T. Spalvins; *Lubrisation Engr.*, 27, 40 (1971)
- 25) D. I. Kenedy, R. E. Hayes and R. W. Alsford; *J. Appl. Phys.*, 38, 1986 (1967)
- 26) F. L. Schvermeyer, W. R. Chase and E. L. King; *J. Appl. Phys.*, 42, 5856 (1971)

- 27) F. L. Schvermeyer, R. W. Chase and E. L. King ; J. Vac. Sci. Technol., 9, 330 (1971)
- 28) Y. Murayama ; Japan J. Appl. Phys., Suppl. 2, Part 1, 459 (1974)
- 29) Y. Namba, T. Mori and K. Nagai ; Vacuum, 18, 344 (1975)
- 30) 柏木邦宏, 村山洋一; 金属表面技術, 35, 32 (1984)
- 31) C. Chambers and M. J. Prutton ; Thin Solid Films. 1, 235 (1967)
- 32) 金原 粣, 藤原英夫; 薄膜, 39, (1979) 裳華房
- 33) S. Ino, D. Watanabe and S. Ogawa ; J. Phys. Soc. Japan, 17, 1074 (1962), 19, 881 (1964)
- 34) K. Mihamma, H. Miyahara and H. Abe ; J. Phys. Soc. Japan, 23, 784 (1967)
- 35) J. W. Matthews and E. Grunbaum ; Appl. Phys. Letters, 5, 106 (1964)
- 36) D. Walton ; J. Chem. Phys., 37, 2182 (1962)
- 37) 本多侃士; 気体放電現象, 16 (1977) 東京電気大学出版局

## § 4.1 緒 言

低温プラズマの応用は広範囲であり、特に化学的現象の応用が多く見られる。しかし低温プラズマ内の化学的現象に関する解明はあまり進んでいない。この主因はプラズマ内での現象の物理・化学的解析が難しいことにあり、原因として次のことが考えられる。

- (1) プラズマ中の電子がエネルギー分布を持ち、化学反応に選択性があること。
- (2) プラズマの状態を決定する因子が多く再現性がないこと。
- (3) イオンや中性活性種が化学反応に寄与するが、それらの割合が正確にわからず反応過程がつかみにくいこと。

これらの原因はお互いに独立ではなく、多くの場合は密接につながりを持つ場合が多く、諸現象の解明をより困難にしている。

併しながら化学反応に寄与すると思われる原子、分子の反応素過程やイオン-分子反応のエネルギー依存性<sup>1, 2)</sup>に関する研究、また電子付着過程や無機および有機ラジカル反応に関する研究ならびにレーザーや紫外線などの光エネルギーによる粒子の励起現象に関する研究<sup>3-7)</sup>、などから多くの不明瞭であった点が順次明らかになりつつある。<sup>8-10)</sup>

本章では、低温プラズマ中の化学反応過程と題して、ガスプラズマ中の薄膜形成過程における化学的諸現象の検討を行なうと共に、本論文の主題である高周波イオンプレーティングの最大の特長として反応性ガスと蒸発金属蒸気との化学的作用を利用した、化合物薄膜の形成について考察する。

本章前半では従来から報告されている、いわゆる粒子のイオン化過程と反応過程について一通り述べると共に、後半では高周波イオンプレーティングを行なう際の諸現象を一つ一つ考慮しながら、化学反応の検討を行ない、反応のメカニズムと薄膜形成過程の現象を推測する。

## § 4.2 低温プラズマにおける粒子の励起過程

## 4.2.1 気相における分子のイオン化反応

気相における分子のイオン化反応は、イオン化に要するエネルギー源の差異にしたがって、一般に次の4つに分類されている。<sup>12)</sup>

- (1) 電子衝撃イオン化(electron-impact ionization)
- (2) 光イオン化(photoionization)

### (3) 热イオン化(thermal ionization)

#### (4) 化学イオン化(chemi-ionization)

これら各々のイオン化過程は、イオン化を誘起するエネルギー源の違いによりそれぞれ異なった特徴を有している。

(1) 電子衝撃イオン化 13-15)

これは気相中の分子に加速電子を衝突させ、分子と電子間における衝突エネルギーを利用して分子を直接イオン化させる方法である。

一般的には



のように表わせるが、この際衝突する電子のエネルギーは少なくとも分子Aのイオン化電圧以上であることが必要である。この分類に属する衝突過程には、表4.1に示すような多くの反応がある。低温プラズマ中ではいずれの反応が多いかは不明であるが、一種類の反応のみが起っているとは考えられず、これらが混在したものと考えられている。

表4. 1 電子衝撃によるイオン化

$AB + e^- \rightarrow AB + e^-$	弹性散乱
$\rightarrow AB' + e^-$	分子の電子項の励起
$\rightarrow AB^* + e^-$	核振動の励起
$\rightarrow A + B + e^-$	解離
$\rightarrow A + B^+ + 2 e^-$	解離と原子のイオン化
$\rightarrow AB^-$	陰イオンの生成
$\rightarrow A^+ + B^- + e^-$	陰陽イオンの対の生成
$\rightarrow A + B^-$	解離と陰イオンの生成

## (2) 光イオン化

この過程は主に (1) の電子衝突イオン化における電子の代りに光子を利用したものである。多くの原子や分子のイオン化電圧は、10 eV近傍にあることから、それらのエネルギーに相当する強力な真空紫外光源が主に使われる。<sup>16-19)</sup>



のように現わされるが、エネルギー源の違いを除けば、光イオン化は電子衝突によるイオン化

と原理的にはほぼ同じである。この反応過程における光源にレーザーを使う方法もある。この場合は、形式的には同じであるがイオン化の機構とえられる結果が、紫外線の場合と大きく異なる場合が多く、多光子吸収過程によりイオン化を考慮する必要がある。

### (3) 熱イオン化

これは狭義には熱的平衡状態におけるイオン化であり、他の3つのイオン化機構に比べて多少異なっている。一般には原子あるいは分子の衝突によって授受されるエネルギーをイオン化工エネルギー源とするような過程であり、<sup>20, 21)</sup>



と表わされる。

このことは、熱的平衡状態が平衡に至るまでの過程には無関係であるので、それ自体が何らイオン化過程の特色を反映しないが、イオン生成のエネルギーが、主として粒子間の衝突による熱運動エネルギーによるものである。

### (4) 化学イオン化

これは化学変化に伴って起こるイオン化を総称している。何らかの中間体が化学反応を起こす際に、反応熱がただちに生成物のイオン化に消費されるような化学過程を言い、イオン化に要するエネルギーは化学反応により供給される。この場合の化学変化とは、分子間における原子の配置換えを意味し、具体的には新しい化学結合の生成を意味する。<sup>22)</sup> <sup>23)</sup>



イオン化に要するエネルギーは、反応熱により供給されるものと見られるが、一般に化学結合エネルギーはイオン化電圧よりも数 eV 小さいので、この不足分は反応物質の一方または両方の励起電子エネルギー、または両者間の反応時における活性化エネルギーにより補われる。<sup>24)</sup> 従ってこの種のイオン化は、他の3つと比較するとプラズマとしての特長はあまり有しない。

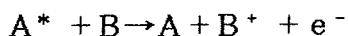
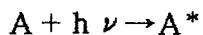
以上4種のイオン化反応は、いずれも上述したような単純な反応式のみで表現されるものとは限らず、各々が同時に起こっているような場合もあり複雑である。

しかしこれら形式上異なるイオン化反応においても、多少の相互関連性もある。例えば(1)、(2)および(3)において、イオン化の効率は外部エネルギーが直接電子エネルギーに変換する能率により支配されることや(4)においては、反応と同時に生成系がイオン化状態に遷移する確率が支配的因子になっていると考えられる。

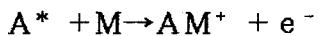
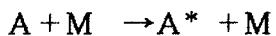
また(4)においてはイオン源物質の内部エネルギーは化学反応以外によっても蓄積されうる。

その結果イオン化を行なわせるための手段と実際に起こりうるイオン化の素反応形式とが一致しない場合、次のような組合せが起こる。

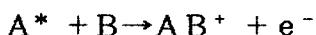
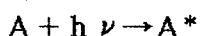
光——衝突イオン化（光増感イオン化）



熱——化学イオン化



光——化学イオン化



むしろこのような光エネルギーを考慮したイオン化過程は、光の波長を変えられるレーザーを使うことにより、従来は考えられなかったような反応も起こりうる可能性もある。

### § 4.3 化合物薄膜形成時における

#### 化学反応過程

反応性高周波イオンプレーティング法により、窒化物薄膜を形成する際に、窒化が起こる化学反応過程を、実際の実験を通してえた諸々の現象から考察する。

#### 4.3.1 実験方法

まず通常の反応性高周波イオンプレーティング装置の概略を図4.1に示す。装置内をまず  $10^{-5}$  Torr のオーダーまで十分排気する。窒素ガスを導入し、圧力計が例えば  $5 \times 10^{-4}$  Torr を指示した所で、ガス導

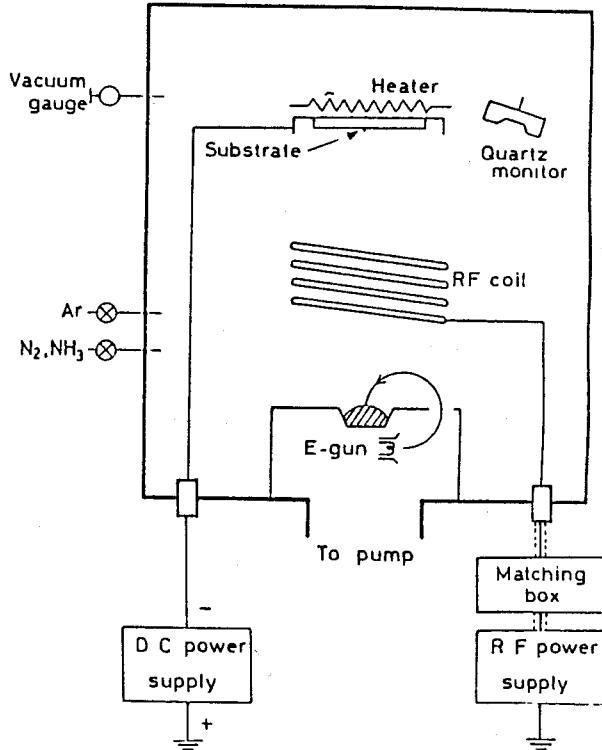


図4.1 反応性高周波イオンプレーティング装置

入をしたまままで排気系とのバランスを保っておき（主バルブは全開のままである），この状態で装置内は  $5 \times 10^{-4}$  Torr の  $N_2$  ガスが常に充満している。次に例えば 300W の高周波電力を印加すると， $N_2$  ガスのプラズマが起こる。高周波電力はマッチングボックスにより，常に反射電力が最小になるように調整する。その後電子銃により金属を蒸発させる。（この場合抵抗加熱方式でもよい。）金属の種類にもよるが蒸発が始まると，

図 4.2 に示すように装置内の圧力計の指示は，蒸発量の増加と共に減少をし，あるガス圧になると金属の蒸発量が増えても変化がほとんどなくなる。金属が蒸発した際には金属特有の励起発光色が観測される。基板には  $N_2$  ガスと金属蒸気が反応した窒化物薄膜がえられる。えられる薄膜の結晶性を問わない場合には，水冷された金属基板や室温のガラス基板にも窒化物薄膜が形成され，大部分の薄膜は多結晶状のものが多い。

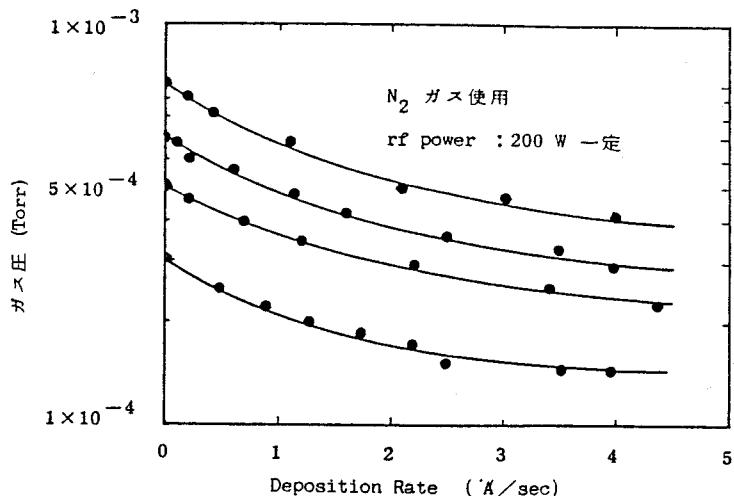


図 4.2 成膜速度に対する  $N_2$  ガス圧変化

#### 4.3.2 反応性高周波イオンプレーティングにおける化学反応過程

反応性高周波イオンプレーティングにおける薄膜形成法は前項で簡単に述べたが，主な点を整理すると次のようになる。

(1)  $N_2$  ガス放電が起きた際，ガス圧の変化がほとんどない。

この現象は放電のみにおいては， $N_2$  ガスの分解（例： $N_2 \rightarrow 2 N$ ）は，ほとんどないと考えられる。

(2) 金属蒸気との反応で  $N_2$  ガス圧が大きく減少する。

この現象の意味することは特に重要であり，気相中において金属蒸気が  $N_2$  ガスを捕えることになる。 $N_2$  ガスの減少する度合いは，金属蒸気により異なりいわゆるゲッター作用の大きい金属程大きい。一般の固相における反応では，これ程大きな  $N_2$  ガス圧の減少はないと思われる。

(3) 金属の励起発光色が観測される。

励起発光が見られるのは，金属蒸気の一部が励起状態 ( $M^*$ ) にあることを示している。

(4) 基板電位をかけると付着力が増す。

これは物理的、電気的現象と考えられ、基板電位を負に印加するため、ある種の原子が運動エネルギーを持つためと考えられ、金属蒸気内に+イオンの形が存在していると思われる。

以上の事柄を踏まえて現象を化学的に表示する。



これは高周波放電による $N_2$ ガスの励起を現わしている。 $N_2^*$ の励起状態は、同一分子内の電子の移動（例えば $3S \rightarrow 3P$ への電子の遷移）であるため、比較的低エネルギーで起こる。この系では、さらに



なる現象が起こることが十分考えられ、 $h\nu$ が $N_2$ ガスの励起発光色を呈しているものと思われる。



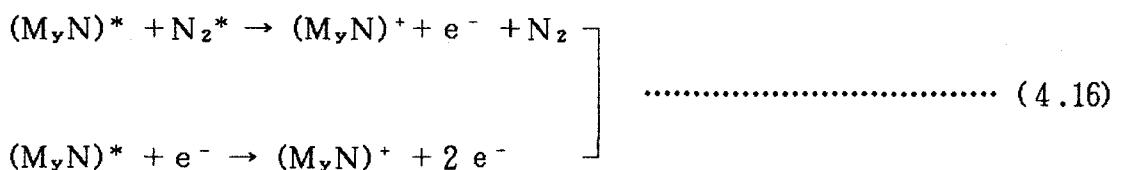
これは $N_2^*$ と金属蒸気の衝突による交換で起こると考えられ、ペニング効果であると思われる。この $M^*$ はさらに



の過程を過るときに放出する $h\nu$ が金属蒸気Mの励起発光色となって観測される。



これは先の（2）の現象から十分考えられ、励起状態の窒化金属の生成があるものと思われる。励起状態同志の反応であるため比較的容易である。



（4）の現象からイオン化状態の窒化金属が生成されている可能性が高く、上式のような過程を経るものと考えられる。



（4.16）式により生成された窒化金属イオンは、プラズマ中の電子（ $e^-$ ）や基板からの2次電子（ $e^-$ ）の注入を受け窒化金属になる。

式(4.15) (4.16) (4.17)は、この他にも $M^+$ ,  $M^*$ ,  $N_2^+$ ,  $N_2^*$ 種の衝突による反応も十分考えられる。

以上示した反応過程は、本実験中に示された諸現象より考察したものである。どの反応過程が起りやすいかはプラズマ特有の複雑な現象のため不明であるが、上述の如く種々の反応が気相中または基板上で起こっている。

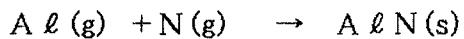
薄膜形成が起きるのは、色々の化学反応系を有する装置内では、通常基板上と考えられている。しかし上に述べた化学方程式で表わされる諸現象は、必ずしも基板上でなくとも起こることの出来る現象である。本研究の場合は反応エネルギーを与えるのがプラズマであることから、基板上の化学反応のみでなく、いわゆる気相中においても同様の反応が多少起こっているものと考えている。

#### 4.3.3 化学熱力学によるエネルギー計算

窒素と蒸発金属の化学反応時におけるエネルギーを、 $A\ell$ との反応を例にとり計算する。

通常の化学現象から熱力学的な仮定をする。固体、液体ではエンタルピーと自由エネルギーは0である。気体も分子状気体(例、 $N_2$ ,  $O_2$ など)の場合は0とみなす。

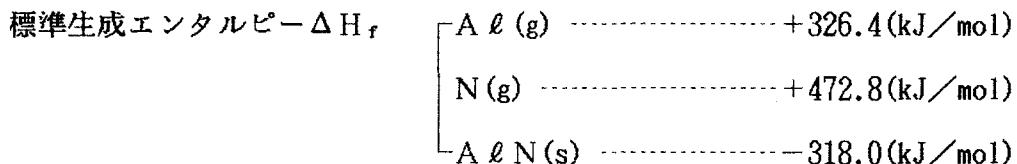
まず化学反応式を考える



とする

##### ・エンタルピーの計算 ( $\Delta H_r$ )

$$\Delta H_r = \sum \Delta H_f \text{ (生成物)} - \sum \Delta H_f \text{ (反応物)}$$



各 $\Delta H_f$ を右辺に集め代数計算する。

$$326.4 + 472.8 = -318.0$$

$$-318 - 326.4 - 472.8 = -1117 \text{ (kJ/mol)}$$

1 J = 0.23901 cal であるから換算すると、

$$-1117 \text{ (kJ/mol)} = -266.97 \approx -267 \text{ (kcal/mol)}$$

となり、この系の反応にあずかるエンタルピーは、

$$\Delta H_r = -267 \text{ (kcal/mol)}$$

この計算からは、反応の過程で熱が発生し、徐々に安定になりながら A & N になって行くことを現わしている。計算式中の + は吸熱反応、- は発熱反応であり、エンタルピーは温度の影響を受けない。

・ 内部エネルギーの計算 ( $\Delta G_r$ )

$$\Delta G_r = \Sigma \Delta G_f \text{ (生成物)} - \Sigma \Delta G_f \text{ (反応物)} \quad ^{32)}$$

標準 Gibbs エネルギー	$A \ell (g) \cdots \cdots \cdots + 285 \text{ (kJ/mol)}$ $N (g) \cdots \cdots \cdots + 455 \text{ (kJ/mol)}$ $A \ell N (s) \cdots \cdots \cdots - 287 \text{ (kJ/mol)}$
----------------	---

$$\begin{aligned} \Delta G_r &= - 287 - 455 - 285 = - 1027 \text{ (kJ/mol)} \\ &= - 245.46 \text{ (kJ/mol)} \end{aligned}$$

この Gibbs エネルギー  $\Delta G$  は、反応のしやすさの目安となるもので、値が大きい場合は化学方程式で示された系内では特に外部から熱などのエネルギーを与えなくとも反応は自発的に進行するはずである。

上と同様のエネルギー計算を、  $N_2$  ,  $NH_3$  ガスについて行なった。結果のみを示すと以下のようになる。

化 学 反 応 式	$\Delta H_r$ (kcal/mol)	$\Delta G_r$ (kcal/mol)
① $A \ell (g) + \frac{1}{2} N_2 (g) \rightarrow A \ell N (s)$	- 154	- 137
② $A \ell (g) + NH_3 (g) \rightarrow A \ell N (s) + \frac{3}{2} H_2 (g)$	- 143	- 133
③ $A \ell (g) + N (g) \rightarrow A \ell N (s)$	- 267	- 246

特に③の過程は  $NH_3$  のプラズマを発生させると、解離して N が生じ反応が行なわれる過程である。以上のことから窒化反応の過程では  $N_2$  ガスよりも  $NH_3$  ガスの方が化学反応が起こりやすいことを示しており、この現象は次章での実験結果とも一致している。

#### § 4.4 結 言

本章においては、反応性高周波イオンプレーティングにおける、化学反応機構を解明するための一考察を行なった。窒化膜形成に至る過程を述べ、特に化学反応に重要と思われる4つの現象を明らかにした。さらに化学反応現象を式で表示し、それについて説明した。

化学反応の起こりやすさを調べるために、簡単な化学熱力学の理論を応用し、 $A\ell$  の窒化反応について、標準生成エンタルピーと標準生成 Gibbs エネルギーを計算で求めた。その結果  $N_2$  ガスよりも  $NH_3$  ガスと  $A\ell$  との反応の方がしやすいことが推定できる。これは多くの金属について後章の実験事実と一致する。

プラズマ中の原子、分子の組反応の研究はかなり行なわれており、多くのデーターが蓄積されつつある。またエッチングや重合においてはより多くの研究が行なわれ、各々の現象に関する解説がなされている。

しかしプラズマを利用したスパッター以外の薄膜形成に関する研究業績は少ないと言える。これはプラズマ中においては、ラジカル反応とイオン反応がお互いに関連し合いながら変化する化学反応の両極端を現わしており、各々の現象の分離解明が目下のところ困難なことに起因している。

本章においては、プラズマ中の化学反応が、この両者の性格をあわせ持っていることを明らかにした。

#### 第4章 参考文献

- 1) L. G. Piper, G. E. Caledonia and J. P. Kenealy; *J. Chem. Phys.*, 75, 2847(1981)
- 2) L. G. Piper, G. E. Caledonia and J. P. Kenealy; *J. Chem. Phys.*, 74, 2888(1981)
- 3) B. M. Hughes and T. O. Tiernan; *J. Chem. Phys.*, 55, 3419(1971)
- 4) 小野野猪之助, 田中健一郎;「プラズマ反応による物質合成と材料処理」, P. 46, (1985)  
アイオニクス社
- 5) G. Turban, Y. Catherine and B. Grollean ; *Thin Solid Films*, 60, 147(1979)
- 6) F. J. Kampas and R. W. Griffith ; *J. Appl. Phys.*, 52, 1285(1981)
- 7) H. W. Herman and S. R. Leone; *J. Chem. Phys.*, 76, 4759(1982)
- 8) R. D. Coombe, D. Patel, A. T. Pritt Jr and F. J. Wodarczyk ; *J. Chem. Phys.*, 75, 2177(1981)
- 9) T. G. Slanger, B. J. Wood and G. Black ; *J. Photochem.*, 2, 63(1973)
- 10) 佐藤博保, 川崎昌博; “プラズマ反応による物質合成と材料処理” P. 15, アイオニクス(1984)
- 11) 浅田 覚; 化学と工業, 19, 706(1966)
- 12) 笛之高之; 化学と工業, 19, 668(1966)
- 13) A. V. Engel ; “ Ionized Gases ” The Clarendon Press, Oxford (1965),  
山本賢三・奥田孝美訳“電離気体”コロナ社(1968)
- 14) J. D. Cobine ; “ Gaseous Conductor ” Dower, New York (1958)
- 15) 電気学会編“電離気体論”電気学会(1969)
- 16) K. Watanabe ; *J. Chem. Phys.*, 26, 542(1957)
- 17) F. P. Lossing and I. Tanaka ; *J. Chem. Phys.*, 25, 1031(1956)
- 18) P. F. Herzog and F. F. Marmo; *J. Chem. Phys.*, 27, 1202(1957)
- 19) H. Hurzeler, M. G. Inghram and J. D. Morrison; *J. Chem. Phys.*, 27, 176(1957)
- 20) 土屋; 燃料研究, N0.10, 65(1965)
- 21) H. Massey “ Atomic and Molecular Collisions ” Taylor and Francis Ltd, London  
(1979) 小山慶太訳“原子・分子の衝突”共立出版(1981)
- 22) 笛野高之; 化学と工業, 19, 696(1966)
- 23) J. Deckers and A. Van Tiggelen, *Nature*, 182, 836(1958)
- 24) A. Fontijn and G. L. Baughman; *J. Chem. Phys.*, 38, 1784(1963)
- 25) 化学便覧, 基礎編, P. 957(1975) 日本化学会編集

## § 5.1 緒 言

非酸化物のセラミックス材料の一つである窒化物は、主として窒化アルミニウム (AlN)<sup>1)</sup>、窒化ホウ素 (BN)、窒化ケイ素 (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) の3物質に代表され、

(1) 溶融金属に対するすぐれた耐食性、(2) 高温領域までの安定性、(3)すぐれた熱衝撃抵抗性を持つことから研究が行われてきた。AlNはⅢ-V族化合物の1つで、高温まで安定で大きな熱伝導度を持ち、絶縁性にすぐれているために、電子デバイスとしての応用が考えられ、電気音響変換素子、絶縁薄膜素子、発光素子などとしての用途が期待されている。

しかしⅢ-V族化合物に属する他の窒化物と同様に、その作成法、物性、電気的特性、応用などに関してはまだ未開拓な物質である。

AlNの結晶型は、他のⅢ-V族化合物と同様に六方晶系に属し、ウルツ鉱型の結晶をしている。格子定数は、 $a_0 = 3.111\text{Å}$ 、 $c = 4.980\text{Å}$ 、 $c/a_0 = 1.600$ である。 $c/a_0$ の値は絶縁性化合物中最小である。<sup>2)</sup>

CVDなどでできたAlNについて室温における光吸収の測定から、AlNは、直接遷移型であり帯間エネルギーEg<sup>3)</sup>は6.2 eVという結果がえられている。このEgの値はⅢ-V族化合物では最も大きい部類に属し、この物質の大きな特長といえる。

赤外分光特性のデーターから求めた誘電率は、 $\epsilon_\infty = 8.5$ であり、化学量論比に近く作られたAlNの結晶は、電気的絶縁性もよく $10^{13}\Omega\text{-cm}$ 以上の固有抵抗を持っている。非酸化物系の材料である。<sup>4)</sup>

また、AlNは、軽元素の強い結合からできている圧電結晶体でもある。音速が大きいため、高周波帯域で使用可能な圧電素子として利用できる。300 °Kで音速:  $10.4 \times 10^5 \text{ cm/sec}$ 、電気機械結合係数 $k^2 = 0.37 \sim 0.68$ という報告もあり、特に薄膜のマイクロ波変換素子、超音波光偏振素子としての可能性が強く、Wauk<sup>6)</sup>、Hagon<sup>5)</sup>らにより研究されている。このようにAlNは、種々の超音波素子、光ICなどへの応用が試みられている。

AlN膜の作製には、主にCVDが用いられ、他に真空蒸着、スパッタリングも用いられている。CVDでは一般にAlCl<sub>3</sub>又は(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>AlとNH<sub>3</sub>の混合ガスが用いられ、1000°C~1350°Cの雰囲気温度でAlNを基板上に析出させている。Yoshidaらは、真空蒸着法により高純度NH<sub>3</sub>ガス(99.99%)雰囲気中でAlを蒸発させ、1000°C~1400°Cのサファイヤ基板上にAlNの単結晶膜をえている。<sup>10)</sup><sup>11-18)</sup>

一方, Noreika<sup>11), 12)</sup> らは,  $N_2$  ガスを用い  $Al$  をターゲットにした二極反応スパッタリング法で, 1300°C の SiC とサファイア基板上に  $10^{13} \Omega - \text{cm}$  の固有抵抗を持つ  $AlN$  膜を得ている。また高周波スパッタリング法を用いた研究は, Shuskus<sup>14)</sup> ら, Duchene<sup>15)</sup> らによって  $N_2$  ガス又は  $NH_3$  ガス中で, サファイア基板上に単結晶を得ているが, 成膜速度がいずれも比較的遅く ~ 250 Å/min 程度である。

## § 5.2 $AlN$ 膜の形成

### 5.2.1 実験装置

$AlN$  膜の作製には反応性高周波イオンプレーティングを用いた。本実験に用いた装置は原理的には第3章の実験装置とほぼ同じであるが, 異なるのは基板保持台にヒーターを取り付けたことである。蒸発源には  $Al$  の蒸発に適しているといわれているベリリヤ (BeO) るつばを用い, 外側のヒーターには直徑 0.8 mm の 3 本撲のタンクステンワイヤをスパイラル状に巻いたものを使用した。蒸発源の周りは断熱の目的で, Ta 板を用いた円筒状のつつで二重に覆った。

$Al$  の蒸発速度の調整は, るつばのヒーターに流す電流を制御することにより行った。

基板ホルダーは比較的小型に作製し, 内部に基板加熱ヒーターを取付け, 基板温度が約 1200°C まで上るようにした。基板温度はヒーターに流す電流により制御し, 測定は, 白金-白金ロジウム熱電対で測ると共に, 装置窓を通して光高温計によっても測定した。

### 5.2.2 基板の前処理

基板として, 反応効果を調べるためにソーダガラス, 赤外分光特性を調べるために空気中劈開した NaCl (001) 面を用い, それ以外の実験には光学研磨された Si (111) 面, スピネル ( $MgAl_2O_4$ ) の (111) 面を用いた。

NaCl 以外の基板は, 始めにスポンジを使って中性洗剤で洗い, 水道水で洗剤を洗い落とした後, 蒸留水中に入れ超音波洗浄を約 5 分間行った。その後アセトンの中に入れさらに 5 分間の超音波洗浄を行った。

装置内に保持された基板は, 真空中で加熱し, プレーティング前に Ar ガスの高周波放電によるイオン衝撃を行って表面の不純物を取除いた。

### 5.2.3 実験方法

ベルジャー内を  $1 \times 10^{-5}$  Torr 程度迄排気し, 基板を所定の温度迄加熱し, 基板温度を定常状

態に保持したのち、可変リークバルブを通して Ar ガスを導入し、ベルジャー内の圧力を  $6 \times 10^{-4}$  Torr に調整した。この際排気系の主バルブは全開状態にしておき、導入ガス量のみで所定圧力になるように制御した。その後高周波電力を印加して(200W) 放電を起こし、基板ホルダーに -500V ~ -1000V の直流電圧を印加し、シャッターを開いて約30分間基板のクリーニングを行なった。

イオン衝撃終了後シャッターを閉じ、ベルジャー内のガスを Ar から反応性ガス (N<sub>2</sub> 又は NH<sub>3</sub>)に切り換えた。この時、ベルジャー内の放電は反応性ガス放電に変わる。

数分間、放電が安定するのを待ち蒸発源を加熱して Al (99.999%) を蒸発させた。

Al の蒸発が始まると Al 特有の赤紫色の励起発光色を呈する。蒸発速度が安定するのを待ち再びシャッターを開きプレーティングを行なった。プレーティング終了後はただちに反応性ガスを止め電気系統を全て切った。成膜後の熱処理などは行なっていない。

以上により基板に Al N 膜が形成され、可視領域では無色透明で、基板同様なスムーズな表面を持ったもので、膜の着色などは全く見当らなかった。

### § 5.3 実験結果と検討

#### 5.3.1 反応効果

Al 蒸発粒子と導入ガスの反応を調べるために、高周波電力とプレーティング中の反応性ガス圧の双方を変え、ガラス基板上に Al N 膜を形成した。できた膜の可視領域における透明度(着色度)を目視にて調べ分類してみると図 5.1 のようになった。

この実験では、基板を全部室温に保ち、蒸発源温度を一定にしたので、N<sub>2</sub> ガス圧が低いと成膜速度が速くなるが、窒化の度合は Al 過剰になる傾向となり、無色透明な Al N 膜はえられにくくなる。

また高周波電力に対する反応効果も比較的顕著に現われ、高周波電力が少ないと反応が劣ることが認められた。反応は N<sub>2</sub> ガス圧と高周波電力に依存することが分かり、適度なガス圧と高周波電力の選択により、無色透明な Al N 膜の形成が可能であることが明らかになった。

		N <sub>2</sub> Gas Pressure (Torr)			
		$2 \times 10^{-4}$	$3 \times 10^{-4}$	$4 \times 10^{-4}$	$5 \times 10^{-4}$
R.F. Power (W)	50	■	▨	▨	□
	100	▨	▨	□	□
	200	▨	□	□	□
	300	□	□	□	□

: Opaque Film  
 : Semitransparent Film  
 : Colorless and Transparent Film

図 5.1 Al N 膜の透明度

### 5.3.2 赤外分光特性

空気中劈開したNaCl(001)面上に、基板温度を変化させてAlN膜を形成し、赤外分光特性を調べた。その結果を図5.2に示す。

この結果からみると、ほぼ $\lambda = 15 \mu\text{m}$ 附近に吸収ピークが存在し、<sup>15)</sup> DucheneらによりSi基板上にrfスパッタリング法でえられた、AlN膜の吸収ピークとほぼ一致していることから、NaCl(001)面上にもAlN薄膜が形成されたことが判明した。

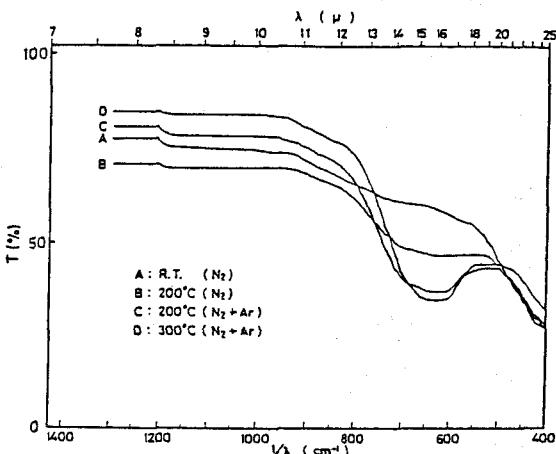


図5.2 AlN膜の赤外分光特性

### 5.3.3 電子顕微鏡観察による膜構造

#### (1) N₂ガス中でのAlN膜の形成

AlN膜形成の予備実験として、基板温度900°C、N₂ガス圧 $7 \times 10^{-4}$  Torr、高周波電力200Wの条件でSi(111)面上に、AlN膜を形成した。膜厚が約5000ÅのAlN膜をRHEEDで調べると、数本のデバイシェラー環が現われる。これを解析するための標準試料として約5000ÅのAu膜を作り、RHEEDによる回折パターンから、面指数を計算する定数を求め、これを基準にした。

AlN膜のRHEEDパターンからAu膜の定数を参考にして、面間隔を求め、AlNのASTMカードと照合し、回折パターンに指数づけをしたものが図5.3である。

この結果、Si(111)面上に形成したAlN膜は多結晶構造を示しており、特に(002)面、(200)面からの反射が強いことが見受けられる。

基板に Si (111) 面、スピネル (111) 面を使用し、N<sub>2</sub> ガス中でえられた膜の SEM 像と RHEED パターンを調べた。最も代表的な試料の写真を図 5.4 に示す。いずれの試料も N<sub>2</sub> ガス圧 5 × 10<sup>-4</sup> Torr、高周波電力 200 W、基板温度 1000°C、AlN 膜の成膜速度は 200 Å/min である。

スピネル (111) 面上に成膜した AlN は、およそ 0.1 ~ 0.2 μm 程度の太さの柱状構造を持つ結晶粒子の配列が認められる。膜面に対し水平に電子ビームを入射させ、その方向を変えて撮影した RHEED パターンは、異なる二つのタイプのパターンが交互に現われる。各々のパターンの現れる入射ビームの角度を電子顕微鏡に付属している測定器により測ると 30 度の間隔があり、えられた AlN 膜は基板に対し c 軸が垂直に成長していることが判明した。

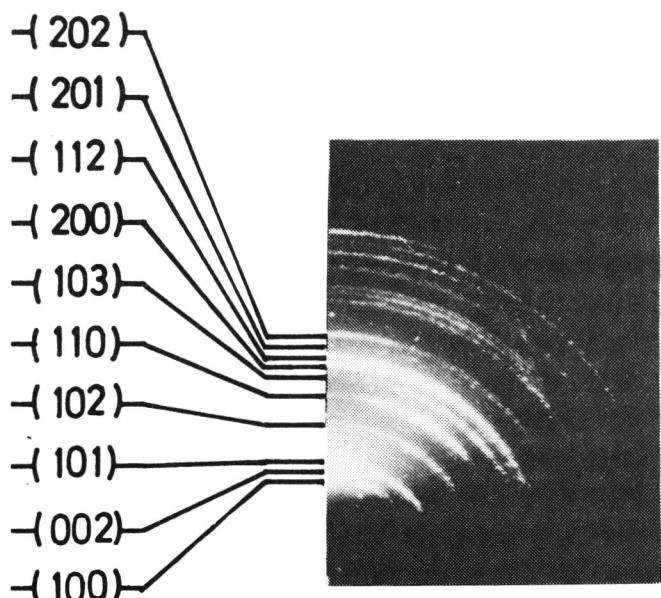
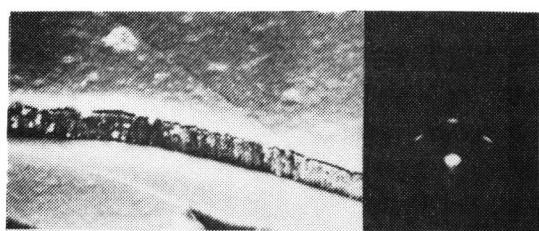
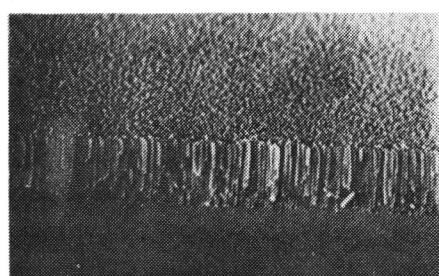


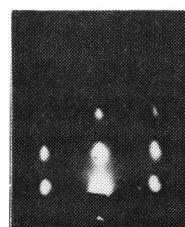
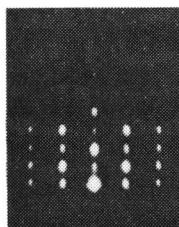
図 5.3 AlN の面指数



2 μm  
on Si(111)



2 μm



Beam//[10̄10]      Beam//[11̄20]

on  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (111)

rf Power : 200 W

Sub. Temp. : 1000°C

Gas Pressure :  $5 \times 10^{-4}$  Torr

図5.4  $\text{N}_2$  ガス中で形成された AlN 膜

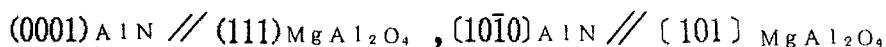
## (2) NH<sub>3</sub> ガス中でのAlN膜の形成

反応ガスにNH<sub>3</sub> ガスを用いると、N<sub>2</sub> ガスを用いた場合と、同様な成膜条件下でも、AlNの成膜速度を約500 Å/min に上げることができた。Si (111)面とスピネル (111)面上に形成したAlN膜のSEM像とRHEEDパターンを図5.5, 図5.6に示す。

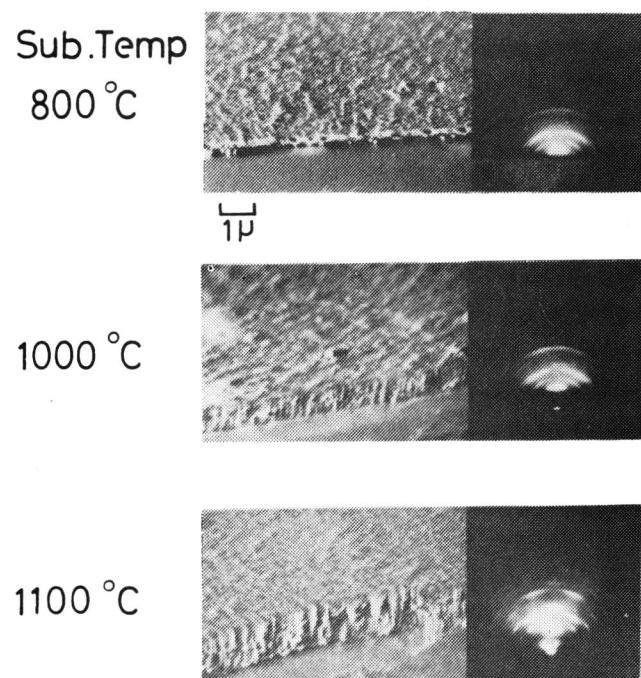
Si (111)面上では、基板温度が1100°Cでも、RHEEDパターンはデバイシェラー環とスポットの混在を示し、AlN膜がかなりの方位配列を示してはいるが、多結晶状態であることがわかる。一方スピネル (111)面上では、基板温度が1000°CでRHEEDパターンはすでに完全なスポットを示し、単結晶膜になっていることが判明した。この違いは、主として基板表面上における原子配列と膜とのエピタキシーに依存していると考えられ、スピネル (111)面の原子配列が、AlNのc軸が基板面に垂直に成長する条件を兼ね備えているものと思われる。

基板温度1000°CでSi (111)面ならびにスピネル (111)面上に形成した代表的なAlN膜のSEM像とRHEEDパターンを図5.7に示す。NH<sub>3</sub> ガス中で形成したAlN膜は、N<sub>2</sub> ガス中で形成した膜に比較して粒子が緻密で滑らかな表面状態を示している。

基板結晶とAlN膜の配向は、

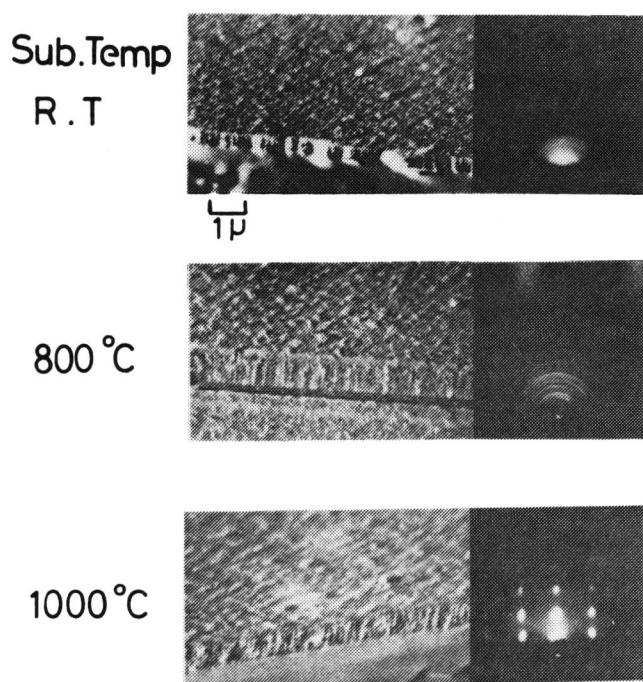


となり、基板面に対し c 軸が垂直に配向していることがわかる。このことはN<sub>2</sub> ガス中で形成した膜についても全く同様である。



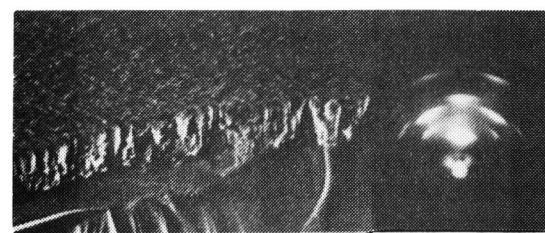
NH<sub>3</sub> Pressure :  $5 \times 10^{-4}$  Torr  
 R. F. Power : 200 W  
 Ar Bombard Time : 30min  
 Substrate : Si (111)

図5.5 NH<sub>3</sub> ガス中で形成されたAlN膜

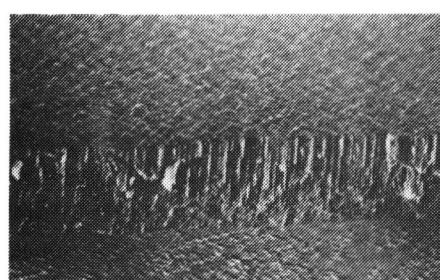


NH<sub>3</sub> Pressure :  $5 \times 10^{-4}$  Torr  
 R.F Power : 200 W  
 Ar Bombard Time : 30min  
 Substrate : MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(111)

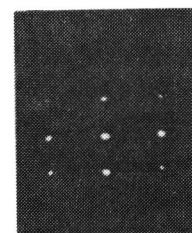
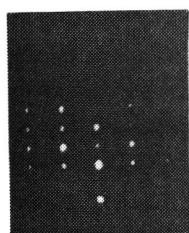
図5.6 NH<sub>3</sub>ガス中で形成されたAlN膜



2 μm on Si(111)



2 μm



Beam//[1010]

Beam//[1120]

on MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(111)

rf Power : 200 W

Sub. Temp. : 1000°C

Gas Pressure:  $5 \times 10^{-4}$  Torr

図5.7 NH<sub>3</sub>ガス中で形成されたAlN膜

#### § 5.4 AlN 膜の結晶構造

AlN はウルツ鉱 (Wurtzite) 構造を持つ物質である。ZnO に代表されるように結晶構造は ZnO 型とも言われ、図 5.8 に示したように基本形は六方単位格子である。しかも原子配列は最も簡単な六方最密充填構造をとっている。単位格子における原子配列の層の順序は図 5.9 に示すように、Al と N が交互に配列されている。一方基板に使用したスピネルは、基本形は図 5.10 に示すような立方格子であるが、

<111> 方向にとって酸素原子の最密充填層で分割してみると、六方形に原子が配列された形となる。従ってスピネルの (111) 面上には、AlN が結晶性良く成長しやすくなる。スピネル (111) 面上に成長させた AlN の構造を、RHEED により観察すると、二つの回折パターンが現われる。一つは AlN 面に対し入射ビームの方向が  $(10\bar{1}0)$  方向と、他は  $(11\bar{2}0)$  方向のものでありこの二つの入射ビームの方向は AlN (0001) 面に沿って、相互に  $30^\circ$  の角度を持って表示される。このことを回折パターンから原子配列を相定し、結晶モデルを考えてみると、図 5.11 のようになる。 (111) 面上に AlN の c 軸が垂直に立ち、基板面と AlN (0001) 面が平行になって成長していることが判明した。NH<sub>3</sub> ガスのプラズマ中で合成された AlN のファセットの SEM 写真を図 5.12 に示す。一辺が約  $0.4 \mu\text{m}$  程度の六角形をした結晶粒が観察され、RHEED による回折パターンの解析結果と一致する。この六角形の結晶粒と基板との方位関係を解析し、図示すると図 5.13 のようになる。基板に対する AlN の方位成長は、一種のヘテロエピタキシーであり、基板温度が重要な要素になる。

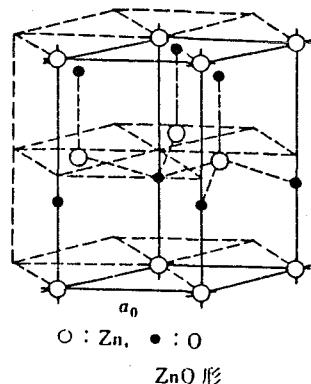


図 5.8 ウルツ鉱構造 (ZnO) 型

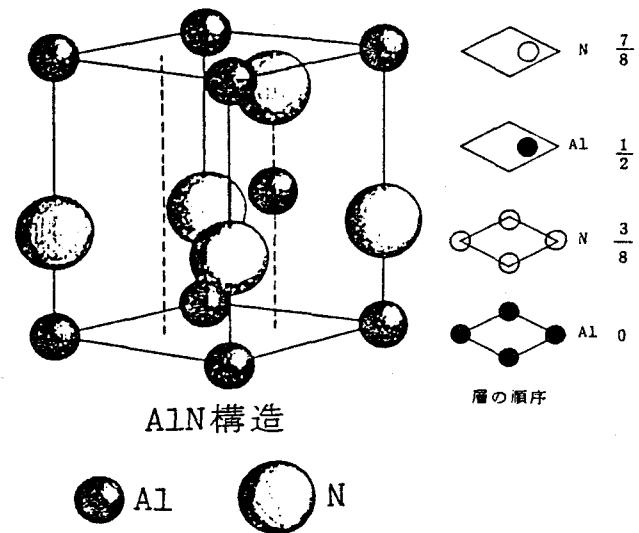


図 5.9 単位格子における原子配列

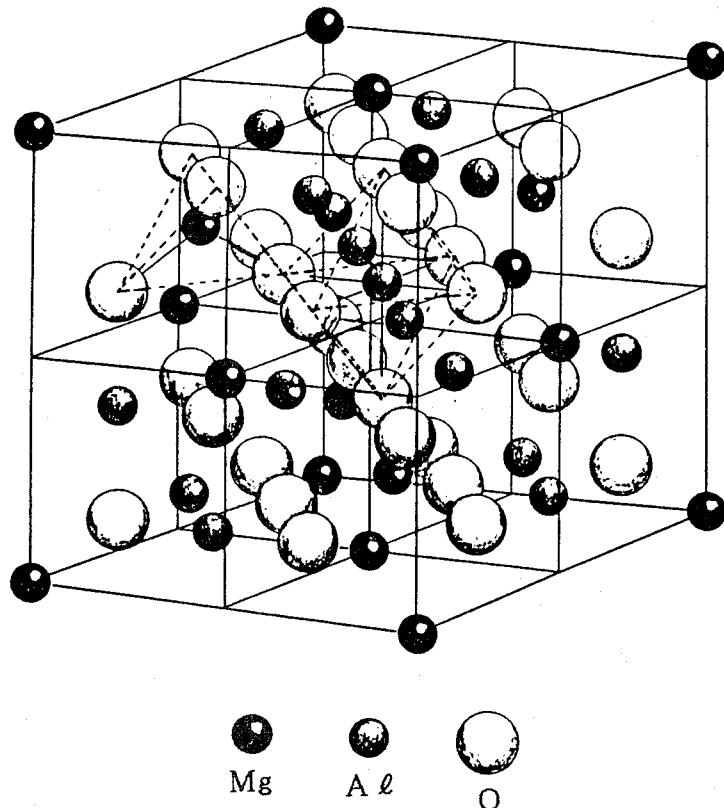


図5.10 スピネル ( $MgAl_2O_4$ ) の基本形

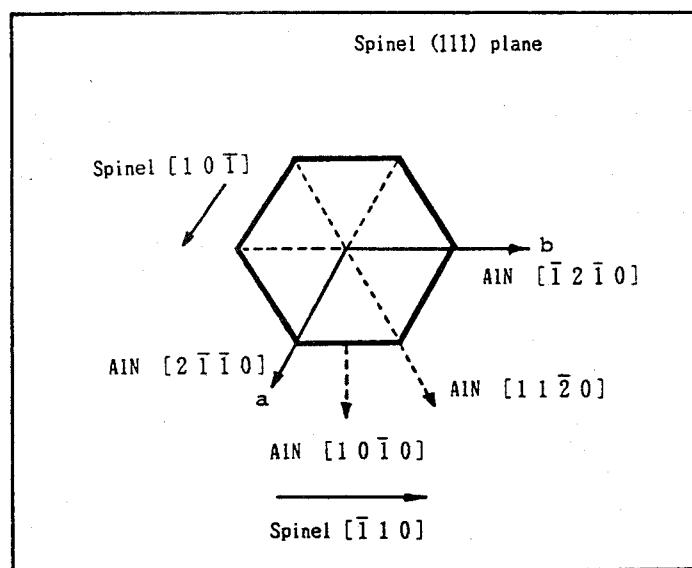
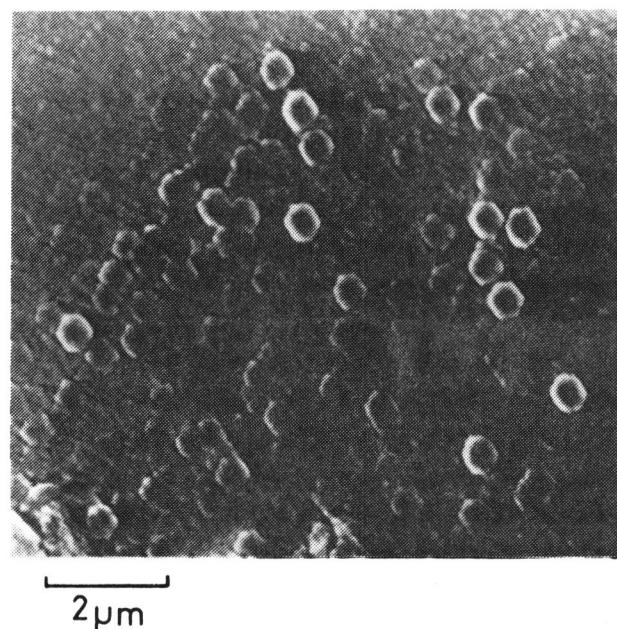


図5.11 スピネル (111)面上の AlN 膜の方位配列

## Hexagonal Facets

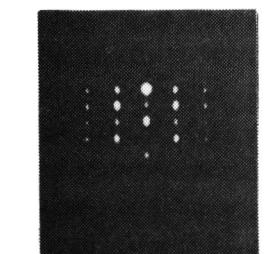
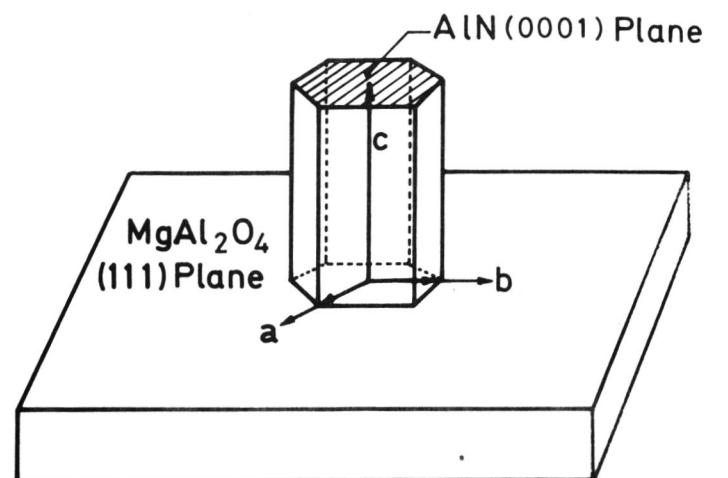


: on  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (111)

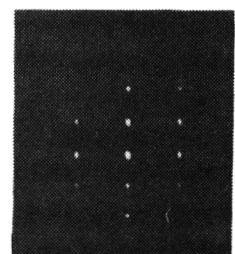
: in  $\text{NH}_3$

: Sub. Temp.  $1000^\circ\text{C}$

図 5.12  $\text{AlN}$  膜に見られるファセットの SEM 像



Beam //  $[10\bar{1}0]$  AlN



Beam //  $[11\bar{2}0]$  AlN

図 5.13 基板と  $\text{AlN}$  粒子の方位配列の関係

### § 5.5 $\text{AlN}$ 膜のエピタキシー

一般にエピタキシーの発生に大きな影響をおよぼす薄膜形成の条件の中で重要なものは、基板物質の種類、蒸着温度、蒸着速度、基板の汚れなどである。基板物質の役割は、ミスフィット (misfit) により表わされており、一般にミスフィットが小さい程エピタキシーが起こりやすいと考えられていたが、現在では必ずしもそうでもないことも明らかになっている。一方基板温度の役割はかなり確定的であり、ほとんどの基板・薄膜の組合せに対して、エピタキシャル温度(epitaxial temperature) が存在する。この温度は基板・薄膜の組合せに対するだけでなく基板表面の汚れにも関係することが報告されており、大きな要因の一つに上げられる。

本実験においては、他の成膜法に比較し、エピタキシャル温度が、100 °C～400 °C程度低い所でエピタキシーが起こっており、特にスピネル基板上では、 $\text{N}_2$  及び $\text{NH}_3$  いずれのガスでも、基板温度1000°Cにおいては完全なヘテロエピタキシーが起こっていることが判明した。一方 RHEED パターンは  $\text{AlN}$  膜の  $(10\bar{1}0)$ ,  $(11\bar{2}0)$  方向から、各々の回折パターンが30度ごとに交互に現われ（6回対称）、 $\text{AlN}$  の c 軸が基板面に垂直に成長していることが判明した。また電子ビームを膜面上の多くの場所へ走査させても、まったく RHEED パターンに変化が見られないことから、膜は均一な単結晶膜になっていることも明らかになった。ヘテロエピタキシーの起こりやすさは、前述のミスフィットに関係するものと思われる。ミスフィット  $m$  を  $\text{Si}$ , スピネル基板と  $\text{AlN}$  の格子定数から求めてみる。

$$\text{AlN} : a = 3.111 \text{ \AA}, c = 4.980 \text{ \AA}$$

$$\text{スピネル} (\text{Mg Al}_2 \text{O}_4) : a = 4.758 \text{ \AA}, c = 12.994 \text{ \AA}$$

$$\text{Si} : a = 5.43 \text{ \AA}, c = 5.43 \text{ \AA}$$

$$\text{AlN/スピネル} \quad m = (3.111 - 4.758) / 4.758 = -0.346 \quad (34.6\%)$$

$$\text{AlN/Si} \quad m = (3.111 - 5.43) / 5.43 = -0.427 \quad (42.7\%)$$

ミスフィット  $m$  は計算の通りいずれの基板でもかなり大きいが、 $\text{Si}$  基板よりスピネル基板の方が 8.1% 小さくなっている、実験結果の如くスピネル基板上における  $\text{AlN}$  膜の方が  $\text{Si}$  基板上よりエピタキシャル温度が低いことと一致する。

## § 5.6 結 言

本章においては、反応性高周波イオンプレーティング法により、高温電子材料の一種である窒化アルミニウム ( $AlN$ ) 膜の形成に関する研究をまとめた。

基板に Si (111)面とスピネル (111)面を使用し、反応性ガスには  $N_2$  と  $NH_3$  を使用した。 $AlN$  は主に CVD 法による合成が <sup>3)</sup>  $Yim$ , <sup>7)</sup>  $Noreika$  らによって行なわれているが、いずれも  $AlCl_3$  又は  $(CH_3)_3Al$  と  $NH_3$  の混合ガスを用いており、基板への析出温度は  $1000^\circ C$  ~  $1350^\circ C$  と報告している。

本方法は上記のような特殊なガスは使用していない。 $AlN$  の成膜速度は、反応性ガスが  $N_2$  の場合  $250 \text{ \AA/min}$ ,  $NH_3$  の場合が  $500 \text{ \AA/min}$  程度である。これは  $N_2$  よりも  $NH_3$  の方が熱解離しやすく、高周波放電によりえられるプラズマにより、窒素原子 (N) になる度合は  $NH_3$  の方が高いため、活性な窒素原子が多くえられ、蒸発した  $Al$  蒸気とより多くの反応を起こすものと考えられる。基板温度  $1000^\circ C$  の Si (111)面上では、エピタキシャル成長は見られず、 $NH_3$  ガス中で成膜したものに、多結晶と纖維構造 (texture structure) の混合が見られたにすぎないが、基板温度  $1100^\circ C$  ではより単結晶膜に近いものが観測されている。基板温度  $1000^\circ C$  のスピネル (111)面上では、 $N_2$ ,  $NH_3$  いずれの反応性ガス中においてもエピタキシャル成長した単結晶の  $AlN$  膜が作成できることを明らかにした。単結晶状の  $AlN$  膜表面は、六方晶形をした粒子の集合体が見られ、この模様は一般的なヘテロエピタキシーの特長 (数  $\mu m$  の結晶粒の集合体) に良く一致していることも明らかにした。

## 第5章 参考文献

- 1) 米屋勝利, 久保富太郎, 柏植章彦, 中山寛, 東芝レビュー, 28, 656(1973)
- 2) K.M. Taylor and C. Leine ; J. Electrochem. Soc., 107, 308 (1960)
- 3) W.M. Yim, E. J. Stofko, P. J. Zanzucchi,  
J. I. Pankov, M. Ettenberg and S. L. Gilbert ; J. Appl. Phys., 44, 292 (1973)
- 4) I. Akasaki and M. Hashimoto ; Sol. Stat. Comm., 5, 851(1967)
- 5) P. J. Hagon and L. Dyal; 1972 IEEE  
Ultrasonics Symposium Proceedings, P.274
- 6) M. T. Wauk and D. K. Winslow ; Appl. Phys. Letters, 13, 286 (1968)
- 7) T. L. Chu, D. W. Ing and A. J. Noreika; Solid State Electrochem.  
Soc., 10, 1023 (1967)
- 8) H. M. Manaseult, F. M. Erdmann and W. I. Simpson; J. Electrochem.  
Soc., 118, 1864 (1971)
- 9) M. P. Callaghan, E. Patterson, B. P. Richards and C. A. Wallance;  
J. Cryst. Growth, 22, 85(1974)
- 10) E. Bauer and H. Poppa ; Thin Solid Films, 12 (1972) 167
- 11) M. J. Stowell ; Thin Solid Films, 12 (1972) 341
- 12) S. Ino, D. Watanabe and S. Ogawa ; J. Phys.  
Soc. Japan, 17 (1962) 1074, 19 (1964) 881
- 13) C. Sella and J. J. Trillat; Single Crystal  
Films, (Pergamon, New York, 1964 ) 201
- 14) 吉田貞史, 三沢俊司; 応用物理, 44 (1975) 1210
- 15) K. M. Taylor and C. Lenie ; J. Electrochem. Soc., 107(1960)308

### § 6.1 緒 言

本章では、窒化物系薄膜の中でも特に耐摩耗性、耐食性を有し、表面処理素材としての性能を備えていると考えられているCr-N系の薄膜を形成し、諸性質を調べる。<sup>1), 2)</sup>

古くから鋼材を主とした金属材料や機械器具類の素材に、耐食性、耐摩耗性を付与するための表面処理方法として、湿式めっきやイオン窒化法がある。機械部品等はCrやNiの湿式めっきが行なわれているが、中にはそれ自身を表面から数μmの深さまで直接窒化させる方法もとられている。

一般的に表面処理材としてのCr膜は、成膜方法や成膜条件、基板との相互関係などにより、えられた膜に微細なクラックを生じたり、硬さの点で他の物質に比較しやや劣る等の欠点を持っている。そのためにより効果的な表面処理材が望まれているが、従来からの処理法である湿式めっきにおいては、ある程度の合金めっきはできるようになったものの、化合物膜の形成は不可能である。したがってイオンプレーティングでも、Cr膜よりも表面処理効果の高いCr-N膜に注目した。

本章においては、Cr-N膜の形成を行ない、成膜条件が膜の構造、結晶構造、諸物性などに及ぼす影響を調べると共に、それらの関連性について研究することを目的とする。

さらに表面処理効果を最大限に引き出すCr-N膜の成膜条件を、膜組成や結晶構造、硬さなどを総合的に判断し、見出すことを行った。

### § 6.2 Cr-N系膜の形成

#### 6.2.1 Cr-N膜の物性

反応性イオンプレーティング法で形成するCr-N膜は、母材料にCrを使用するので、CrとCr-Nの結晶形態に関する比較を表6.1に示す。<sup>2), 8)</sup>

表6.1 Cr と Cr-N の比較

crystal structure	Lattice constant	Vickers hardness
$\alpha$ - Cr (Cubic)	$a = 2.88$ (Å)	$\sim 900$
$\beta$ - Cr (Hexagonal)	$a = 2.72$ (Å) $c = 4.42$ (Å)	
Cr N (Cubic)	$a = 4.14$ (Å)	
$\beta$ - $\text{Cr}_2\text{N}$ (Hexagonal)	$a = 4.78$ (Å) $c = 4.44$ (Å)	$1000 \sim 3000$

これから、Cr-N膜の方がCr膜より硬さの点で優っていることが分かる。

### 6.2.2 実験方法

Cr-N膜の形成は、反応性高周波イオンプレーティング法を用いた。装置は第4章の図4.1と同一のものである。

基板には、硬度測定用に高速度工具鋼 (SKH-55)<sup>9)</sup>、およびステンレス板 (SUS-304) を用いた。膜の構造解析、表面観察用としてスライドガラスおよびパイラックスガラスを用いた。各基板の前処理は、まず脱脂を目的としたトリクレンによる超音波洗浄を2回行ない、蒸留水で水洗した。次にアルコールとエーテルの混合液で超音波洗浄を行ない、ただちにホルダーにセットした。

Crの蒸発は電子ビームを用いて行ない、膜の蒸着速度は、水晶振動子型膜厚モニターにより監視した。

成膜は装置内を $\sim 10^{-6}$  Torr 台まで十分排気した後、Arガスを導入して高周波放電を起し、基板のイオン衝撃を行った後に、ガスをN<sub>2</sub>またはNH<sub>3</sub>に切換えて行なった。

主な成膜条件をまとめて表6.2に示す。

表 6.2 Cr-N の主な成膜条件

イオン衝撃条件	
Ar ガス圧	: $1 \times 10^{-3}$ (Torr)
高周波電力	: 300 (W)
基板温度	: 300 (°C)
基板電位	: -100 (V)
時間	: 5 (分)

成膜条件	
ガスの種類	: N <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> , Ar
ガス圧	: 2, 3, 5, 10 ( $\times 10^{-4}$ Torr)
基板温度	: RT, 300, 500 (°C)
バイアス電圧	: 0, 500, 1000, 150 (V)
成膜速度	: 4, 8, 12, 16 (Å/sec)

一般に Cr, Ni などの硬い金属は、薄膜化の際に大きな応力を生ずるので、成膜後室温付近まで十分冷却した後装置より取出した。

### 6. 2.3 成膜後の諸物性の測定

化合物薄膜では、単一元素による薄膜と異なり、それが持つ物性は、成膜条件に大きく依存することが一般的である。従って成膜後の諸測定は、膜物性を決定する際の重要な要素となっている。Cr-N 膜の諸物性を次のような方法で測定した。

結晶構造を調べる目的で、X線回折と電子線回折を行った。これらの解析結果から膜構造や基板に対する膜の成長方位配列などが推測できる。SEM像の観察からは、膜表面および断面構造の粒径などが判明し、X線や電子線による回折とを組合わせることにより、膜成長の過程も概ね推定できる。<sup>12-15)</sup>

一方、膜物性に大きく影響を与えるものに膜内の Cr と N との組成比がある。これは、オージエ電子分光法 (AES) <sup>16)</sup> により求め、その他の測定との関連付けを行なった。

基板に  $H_v = 900$  程度の硬さを持つ高速度工具鋼 (SKH-55) を用いたのは、膜の硬度を正確に測定するためで、硬度測定には、通常使用されるヴィッカース硬度計を用いた。Cr-N 膜はハードコート材として注目されているため、硬度が成膜条件中の何に一番依存するかが問題である。

本章ではこれら諸特性を組合せながら、膜物性を検討した。

## § 6.3 実験結果

### 6.3.1 反応効果

装置内におけるCrの蒸発粒子とN<sub>2</sub>ガスの反応効果を調べた。装置内を十分排気した後、N<sub>2</sub>ガスを所定の圧力まで導入する。この時のN<sub>2</sub>ガス圧の選択により、Cr-N膜の成膜速度がある程度決定される。ここではCrの蒸発前におけるN<sub>2</sub>ガス圧を次の3点に設定した。

- $1 \times 10^{-3}$  Torr
- $5 \times 10^{-4}$  Torr
- $2 \times 10^{-4}$  Torr

これは特別な理由は無いが、第4章における反応効果に関する実験結果と、蒸発母材料金属であるCrの性質を考え、反応効果が良く分かるように、ある程度経験的に考えたものである。

実験は、イオンプレーティング中のCr-N膜の成膜速度(deposition rate)と、変化するN<sub>2</sub>ガス圧を、ペニング真空計にて測定した。実験パラメーターは高周波電力をとった。えられた結果を図6.1に示す。

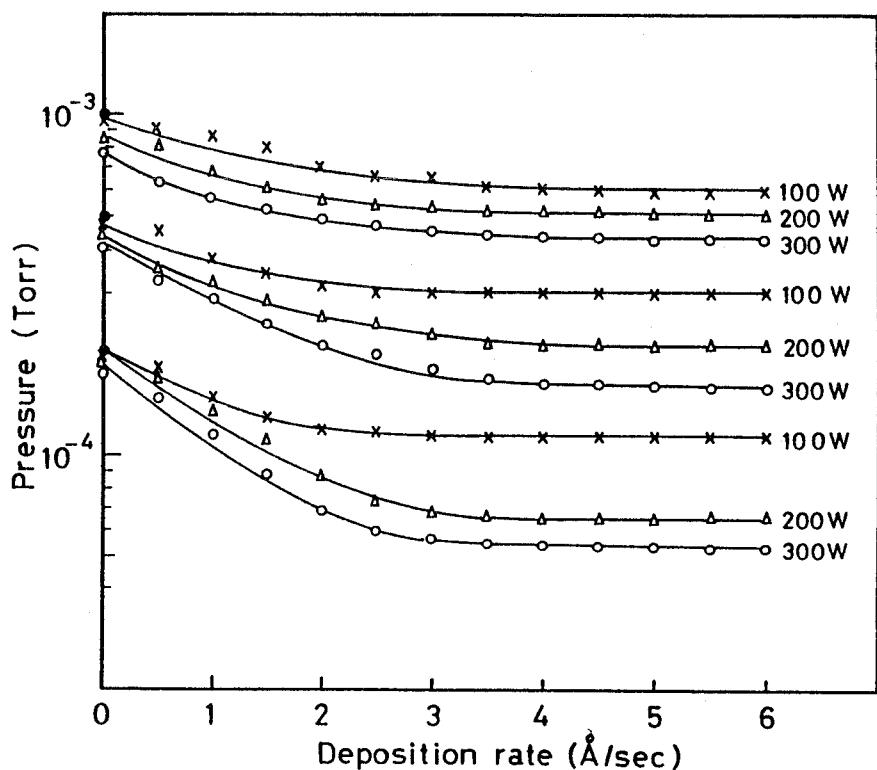


図6.1 成膜速度に対するN<sub>2</sub>ガス圧変化

Cr を未だ蒸発しない時のN<sub>2</sub> ガス圧は、高周波の放電が起こると、僅かではあるが減少している。これは、放電が起こるとN<sub>2</sub> ガス分子が励起したり、イオンになったりするため、圧力計のセンサー部分に印加されている直流電圧に影響を与えるためと思われる。Cr の蒸発が始まるといずれの場合もN<sub>2</sub> ガス圧は減少し、ある成膜速度になるまでガス圧は減少する。適度な成膜速度に達すると、それ以上成膜速度が上ってもガス圧変化は全く無くなる。

このような現象は、高周波電力が異なっても同様であるが、実験全体から次のことが明らかになった。

(1) : Cr の蒸発前に設定したN<sub>2</sub> ガス圧が異なっていても、成膜中の高周波電力が高い方が、Cr の蒸発とともにN<sub>2</sub> ガス圧の減少する割合が大きく、そのN<sub>2</sub> ガス圧が一定になる時の成膜速度が大きい。

(2) : Cr の蒸発前に設定したN<sub>2</sub> ガス圧が高い方が、Cr の蒸発とともにN<sub>2</sub> ガス圧の減少する割合は緩慢であるが、N<sub>2</sub> ガス圧が一定になる時の成膜速度は高くとれる。

以上の結果から、Cr の蒸発に伴なって膜形成が始まり、成膜速度の上昇と共に装置内に導入されているN<sub>2</sub> ガス圧が減少することは、励起またはイオン化したN<sub>2</sub> ガス分子とCr 蒸気が化学反応を起しているためと考えられる。N<sub>2</sub> ガス圧の減少を示さない所では、化学反応が飽和し、Cr とNの組成比のバランスが崩れ、Cr 過剰な膜形成が行なわれているものと考えられる。

### 6.3.2 X線回折と電子線回折による結晶構造解析

ガラス基板上にえられたCr-N膜の結晶構造を調べるため、X線回折と反射電子線回折 (RHEED) を行ない、えられたパターンを解析した。<sup>19, 20)</sup> <sup>21, 22)</sup>

前項の反応効果の実験結果から主に成膜速度と、反応中のガス圧をパラメーターとした。

#### (1) X線回折による結晶構造解析

Cr 蒸発前のN<sub>2</sub> ガス圧を $3 \times 10^{-4}$  Torr に保ち、Cr の蒸発量を調整し成膜速度を変化して成膜した試料のX線回折图形を図6.2に示す。

また成膜速度を8 Å/sec と一定にし、Cr 蒸発前に設定したN<sub>2</sub> ガス圧を変化して成膜した試料のX線回折图形を図6.3に示す。

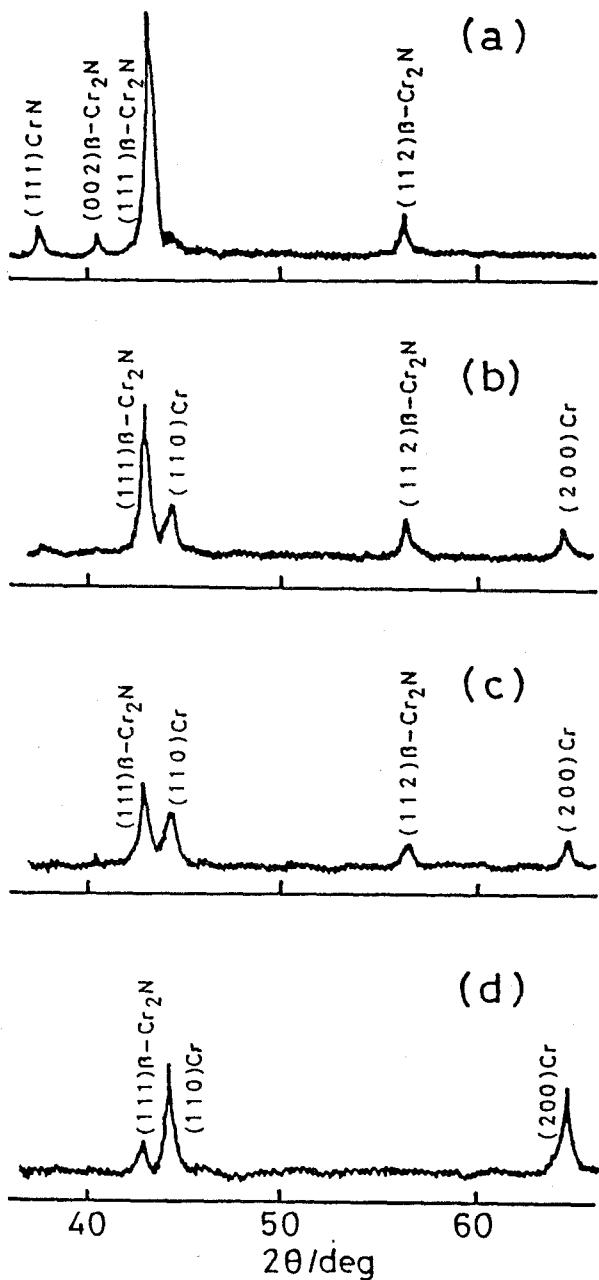


図6.2 成膜速度の違いによるCr-N膜

○  $N_2$  ガス :  $3 \times 10^{-4}$  Torr 一定  
 ○ 基板温度 : 室温  
 ○ 高周波電力 : 300 W

(a) 4 Å/sec, (b) 8 Å/sec, (c) 12 Å/sec, (d) 16 Å/sec,

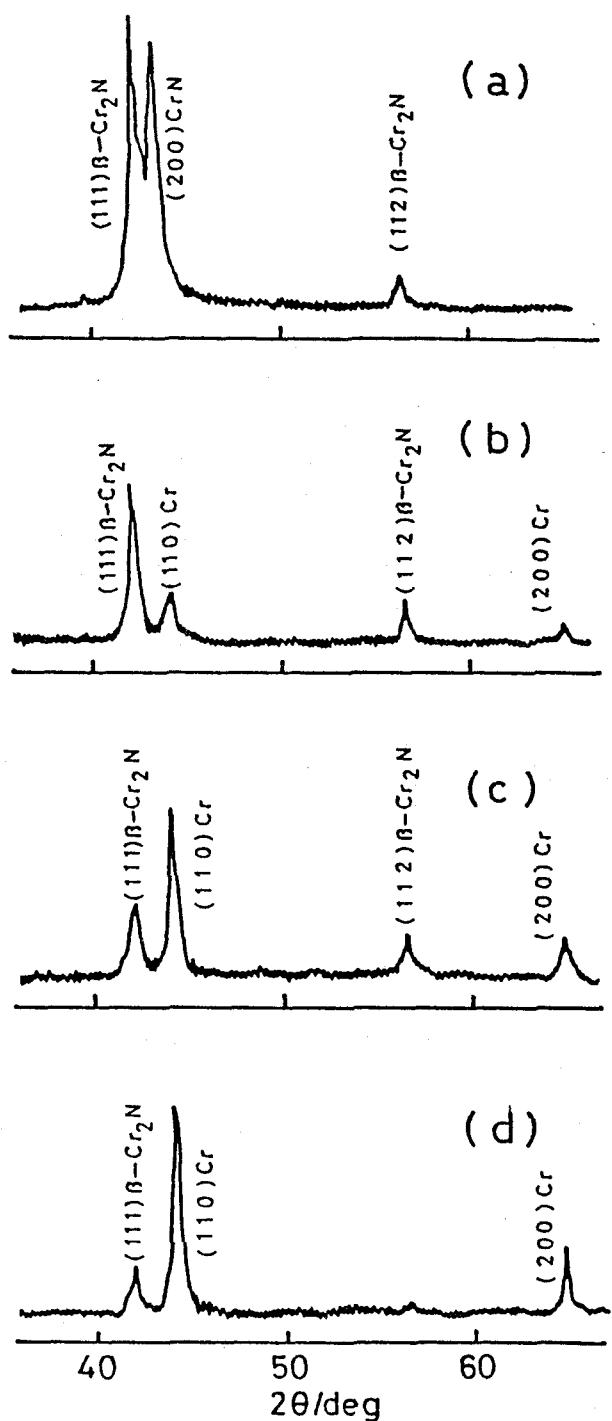


図 6.3  $N_2$  ガス圧の違いによる Cr-N 膜  
 ○ 成膜速度 :  $8 \text{ \AA/sec}$  一定  
 ○ 基板温度 : 室温  
 ○ 高周波電力 :  $300 \text{ W}$   
 (a)  $1 \times 10^{-3} \text{ Torr}$ , (b)  $5 \times 10^{-4} \text{ Torr}$   
 (c)  $3 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ , (d)  $2 \times 10^{-4} \text{ Torr}$

$N_2$  ガス圧一定で成膜速度が遅い場合は、Cr と  $N_2$  ガスとが十分反応するため、現れる構造は  $\beta$ -Cr<sub>2</sub>N, CrN が主である。成膜速度が早くなるに従い、CrN 構造は無くなり Cr が現れる。成膜速度が  $16\text{ \AA/sec}$  程度になると、もはや  $\beta$ -Cr<sub>2</sub>N のピークは低くなり大部分は Cr のピークに代わる。

全体的に観察すると、成膜速度が速くなるにしたがい、Cr-N 膜の構造は、Cr N →  $\beta$ -Cr<sub>2</sub>N → Cr へと移行することが顕著に現れており、この条件下では、概ね  $10\text{ \AA/sec}$  程度以上の成膜速度で Cr 過剰な膜が出来る。

ガス圧を変化して成膜した試料の X 線回折図形からは、次のような結果がえられた。

高い  $N_2$  ガス圧においては、CrN,  $\beta$ -Cr<sub>2</sub>N の回折ピークのみが観測され、Cr の回折ピークは現われない。 $N_2$  ガス圧が低くなるに従い、CrN の回折ピークが無くなり、同時に  $\beta$ -Cr<sub>2</sub>N の回折ピークが減少して行く。代わりに Cr の回折ピークが現われ、強くなつてくる。

これらの結果から、成膜速度がほぼ一定の場合でも、反応時における  $N_2$  ガス圧により、えられた膜の結晶構造が変化して行くことが判明した。

## (2) 電子線回折による結晶構造解析

反応効果と結晶構造との関連を調べる目的で RHEED による観察を行った。

成膜条件は  $N_2$  ガス圧  $1 \times 10^{-3}$  Torr, 基板温度  $300^\circ\text{C}$  とし、成膜速度を変化させた。

参考のため膜の表面と断面の SEM 写真も RHEED パターンに付けて図 6.4 に示した。

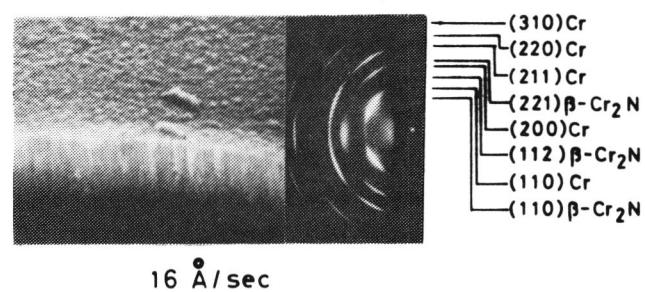
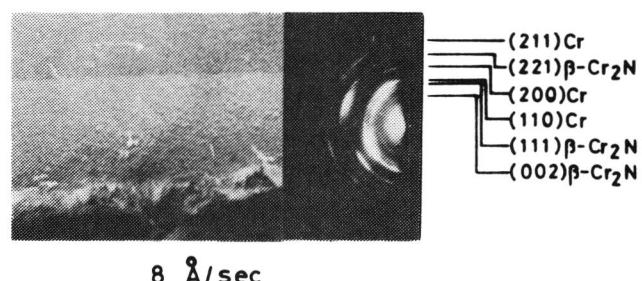
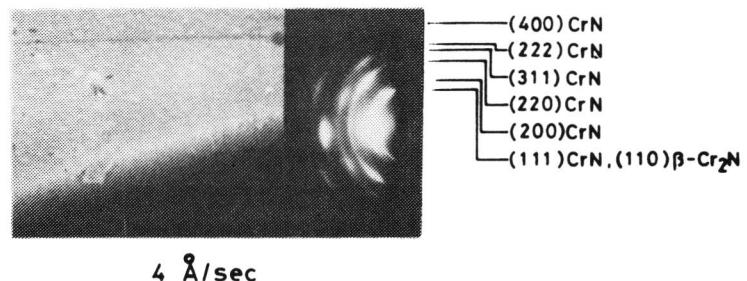


図6.4 代表的なCr-N膜のSEM像とRHEEDパターン  
 $\text{N}_2$ ガス圧 :  $1 \times 10^{-3}$  Torr  
 基板温度 : 300 °C

R H E E D パターンの解析の結果は、成膜速度が遅い場合は反応が十分に行なわれ、Cr と N 原子の割合が 1 : 1 の CrN の膜が形成されるが、成膜速度の上昇と共に  $\beta$  - Cr<sub>2</sub>N, Cr の膜が形成されていることを示す。

16 Å/sec 程度の膜では、Cr と  $\beta$  - Cr<sub>2</sub>N 構造が混在する Cr-N 膜が見られ、Cr と N との反応は不十分である。この傾向は、X 線回折の結果と全く同様である。S E M 像からは、成膜速度の上昇に伴い膜表面に現われる凹凸が大きくなりつつあることが観測され、膜内の結晶粒界も大きくなっていることが観測された。

### 6.3.3 基板電位効果

イオンプレーティングの特長に、基板電位の影響がある。これは、基板に負電位を印加することにより、イオン化粒子に運動エネルギーを与えることができる。したがって基板に対する付着強度は向上すると思われるが、反面大きな運動エネルギーを有する粒子によるスパッター現象も大きくなり、成膜過程に種々の影響が表われる。<sup>23), 24)</sup> 成膜中の基板電位をパラメーターとして、えられた試料の X 線回折を行なった結果と同一試料の S E M 像と R H E E D パターンを図 6.5 に示す。

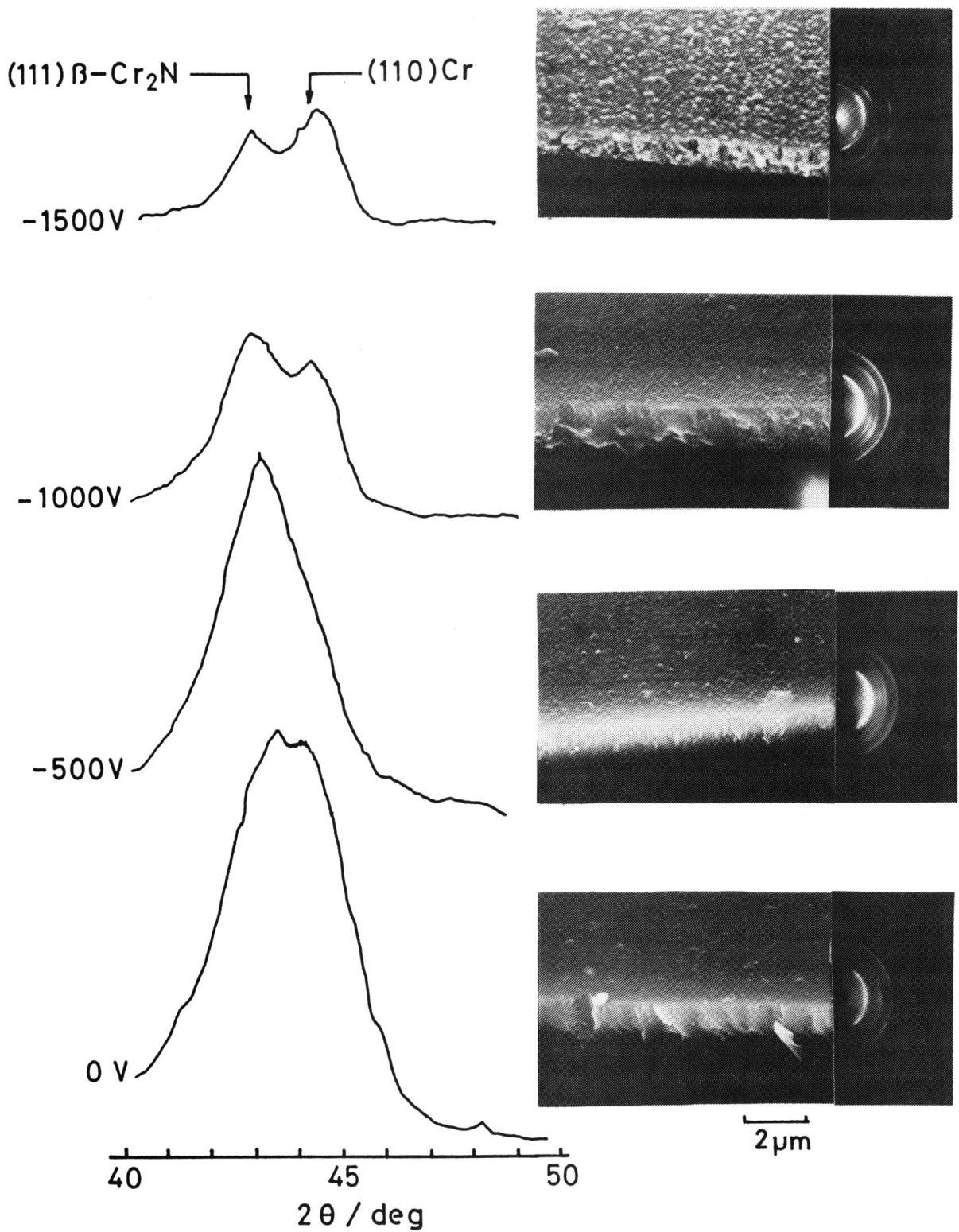


図6.5 基板電位を変えてえられた膜のX線回折と、  
SEM像およびRHEEDパターン  
N<sub>2</sub>ガス圧 :  $5 \times 10^{-4}$  Torr, 基板温度 : 300 °C  
高周波電力 : 300 W, 成膜速度 : 10 Å/sec

基板電位効果は、Cr-N膜の結晶構造と方位配列を表わす結晶面に見られる。

ここでは、X線回折图形の $2\theta = 50$ 度より高角度側では、ほとんど変化は観測できない。

よって $2\theta = 40$ 度～50度の間に現われる $\beta - \text{Cr}_2\text{N}$  (111) と Cr (110) の2つの面からの現象について考える。

ASTMカードによれば、 $2\theta$ とミラー指数の関係は次のようになっている。

	(h k l)	d (Å)	$2\theta/\text{deg}$
$\beta - \text{Cr}_2\text{N}$	(111)	2.10	43.0
Cr	(110)	2.04	44.4

(Cu : K $\alpha_1$ ,  $\lambda = 1.5405\text{ \AA}$ )

図6.5の回折图形から、基板電位を負側に高くして行くと、Cr-N膜の主たる配向面が、 $\beta - \text{Cr}_2\text{N}$  (111) から Cr (110) へと変化し、-1500Vにおいては、Cr (110) の方が高く現われている。これは基板電位が 0 V の時に比較して、イオン化された Cr 粒子が、基板の負電位により運動エネルギーをえて、より多く付着することと、逆に N<sub>2</sub> ガス分子が基板表面をスパッターする度合が高くなり、結晶の配向性を弱くしているものと思われる。

したがって結果的には基板上での化学反応効果は、Cr 過剰になる傾向が見られる。これは Cr (110) のピークが、基板電位が 0 V, -500 V では現われず、-1000 V 附近から確認できることからもわかる。

一方、 $\beta - \text{Cr}_2\text{N}$  (111) ピークは基板電位が 0 V において、すでに ASTMカードに示されている $2\theta$  の位置より、高角度側に 0.5 度程度のずれが見られるが、基板電位の上昇と共に低角度側に移行して行き、-1000 V では ASTMカードの値と一致している。このことは、 $\beta - \text{Cr}_2\text{N}$  (111) 面の面間隔が小さくなっていると推定できる。<sup>26)</sup> 面間隔の大小は、一般に薄膜の内部応力と関連しており、Cr-N膜での小さい面間隔は引張り応力が強く発生していることと対応し、基板電位の上昇と共に応力が弱くなっていくことが予想される。<sup>15), 27-29)</sup>

SME像からは、負に印加した基板電位の上昇と共に膜表面の粒界が明確になり、表面が荒れてくることが分る。

このように基板電位効果は、主に反応性、膜の内部応力、表面状態に影響をあたえることが判明した。

#### 6.3.4 膜の硬さと成膜速度

Cr-N膜の硬さの測定結果から成膜条件と硬さの関係を調べた。薄膜であることを考慮して、硬度計の荷重は、5, 10, 25 g を用いた。ここで  $H_V = 1000$  程度と仮定すると、使用荷重に対する膜厚と圧痕の深さの比  $h/x$  (h: 膜厚, X: 圧痕の深さ) は、各々 6.2, 4.4, 2.8 になり、圧痕の巾は 3.0, 4.3, 6.8  $\mu\text{m}$  程度になるので、光学顕微鏡では観測不可能となる。したがって圧痕は全て SEM を使って観測した。

基板には高速度工具鋼 (SKH-55, 50 g 荷重にて  $H_V = 800$  程度のもの) を使用し、荷重 10 g の時にえられた結果を図 6.6 に示す。

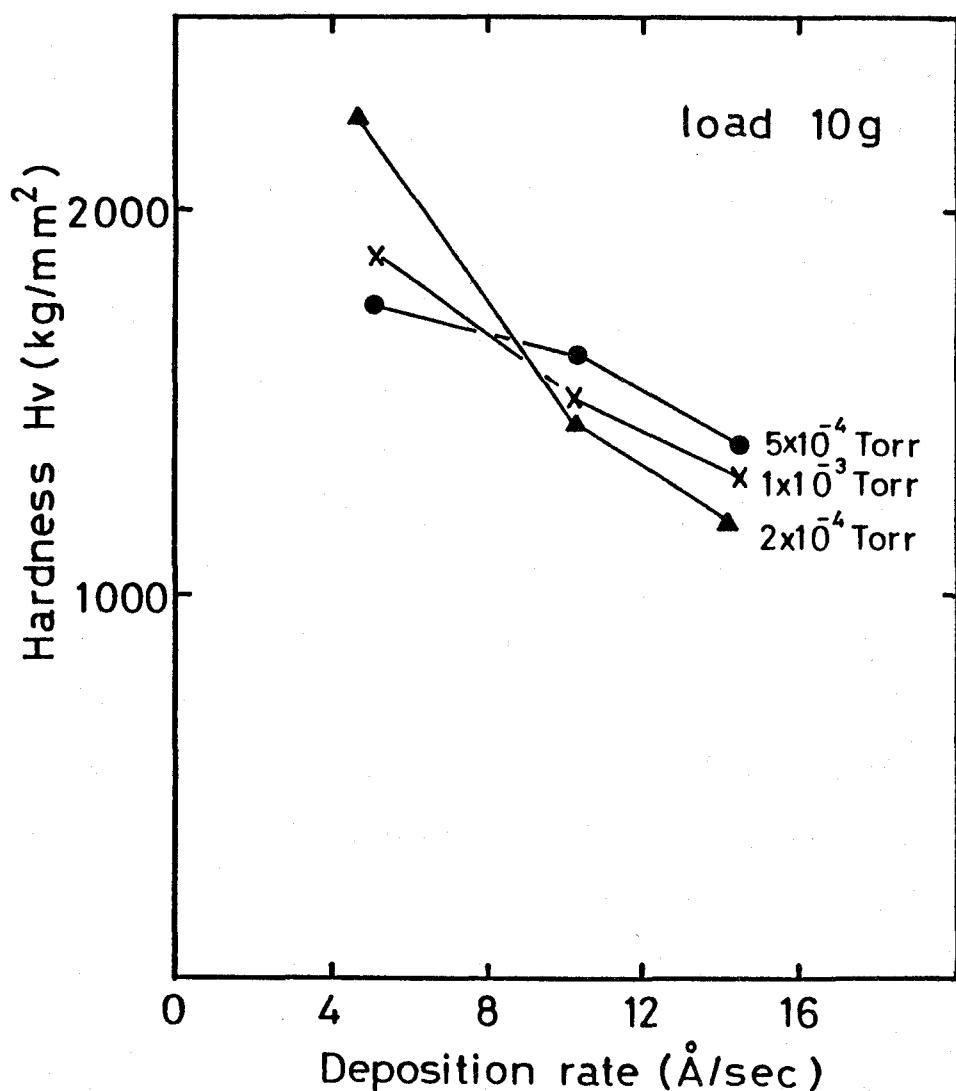


図 6.6 硬さと成膜速度  
 基板温度 : 300°C  
 高周波電力 : 300W  
 荷重 : 10 g

硬度測定は、1試料について5点の硬度を測定し、その平均を求めた。グラフ上の全ての各点は平均値がプロットしてある。

いずれの条件においても、成膜速度が速くなると、硬度が落ちてくる。これは、反応効果の実験を参考にすれば、成膜速度が速くなるにしたがい、N<sub>2</sub>ガスとの反応効果が薄れることから、Cr過剰な膜になっていることと対応する。

### 6.3.5 膜の組成と特性

化合物薄膜では、膜の組成が色々な特性を左右するので、成膜した試料の組成をオージェ電子分光法 (AES) により調べた。<sup>16), 30)</sup> 高いN<sub>2</sub>ガス圧中で遅い成膜速度の条件下で作成した膜と、低いN<sub>2</sub>ガス中で速い成膜速度の条件下で作成した膜のAESスペクトルを、図6.7に示す。

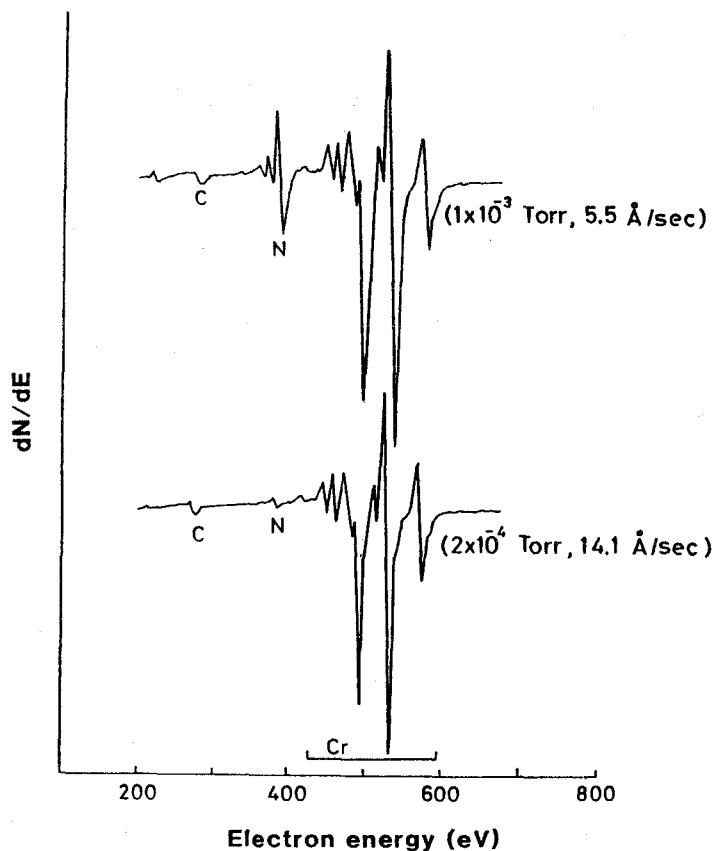


図6.7 オージェスペクトル

オージェスペクトルの測定は、膜の極く表面をArイオン (3KeV) でスパッタエッチングした後に測定した。

図からCr, Nの他にカーボン (C) が僅か検出されている。このCはArイオンによる深さ

方向のエッティングを行ないながら測定したところ、微量ではあるが、一定量が検出されている事実から、排気系に使用した拡散ポンプの油が一部分解して、膜内に混入したものと考えられる。

図6.8は、反応ガスにN<sub>2</sub>とNH<sub>3</sub>を用いた結果を示してある。いずれの条件下でも成膜速度が速くなるに従い、膜のCr含有量が多くなる傾向が見受けられる。成膜速度が速い状態は、N<sub>2</sub>ガスとの反応もあるが、Crの蒸発量も多くなるため、膜はCr過剰になる。またNH<sub>3</sub>ガスを使用した場合、成膜速度が速くできる。これはN<sub>2</sub>ガスに比べ、N原子に解離するエネルギーが少なくてすむため、Cr蒸気との化学反応がより進むためと思われる。

図6.9は、N<sub>2</sub>ガスを用いたときの膜内のCr含有量と硬度の関係を示したものである。この結果からは、Cr含有量が多い膜は1000 kg/mm<sup>2</sup>前後の硬さを示すが、Cr含有量が徐々に少なくなるに従って、硬さが増加している。2000 kg/mm<sup>2</sup>前後の硬さを示す膜のCr含有量は、概ね65%～85%程度であることが判明した。これら同一試料のRHEEDによる解析の結果を、図6.9に対応させると、硬度の高い膜は $\beta$ -Cr<sub>2</sub>NとCrNの混在したものであった。

従ってCr-N系の硬い膜は、Cr含有量が65%～85%程度で、結晶構造は主に $\beta$ -Cr<sub>2</sub>Nであることが望ましいことが明らかになった。

### 6.3.6 膜構造と結晶構造

種々の成膜条件による膜構造を、SEM像から推定すると共に、RHEEDパターンからの解析により結晶構造を求め、各々の関連性を検討した。N<sub>2</sub>ガス中でえられた膜のSEM像とRHEEDパターンを図6.10に示し、合わせて各写真の下部にRHEEDパターンから求めた結晶構造とビッカース硬度を示してある。

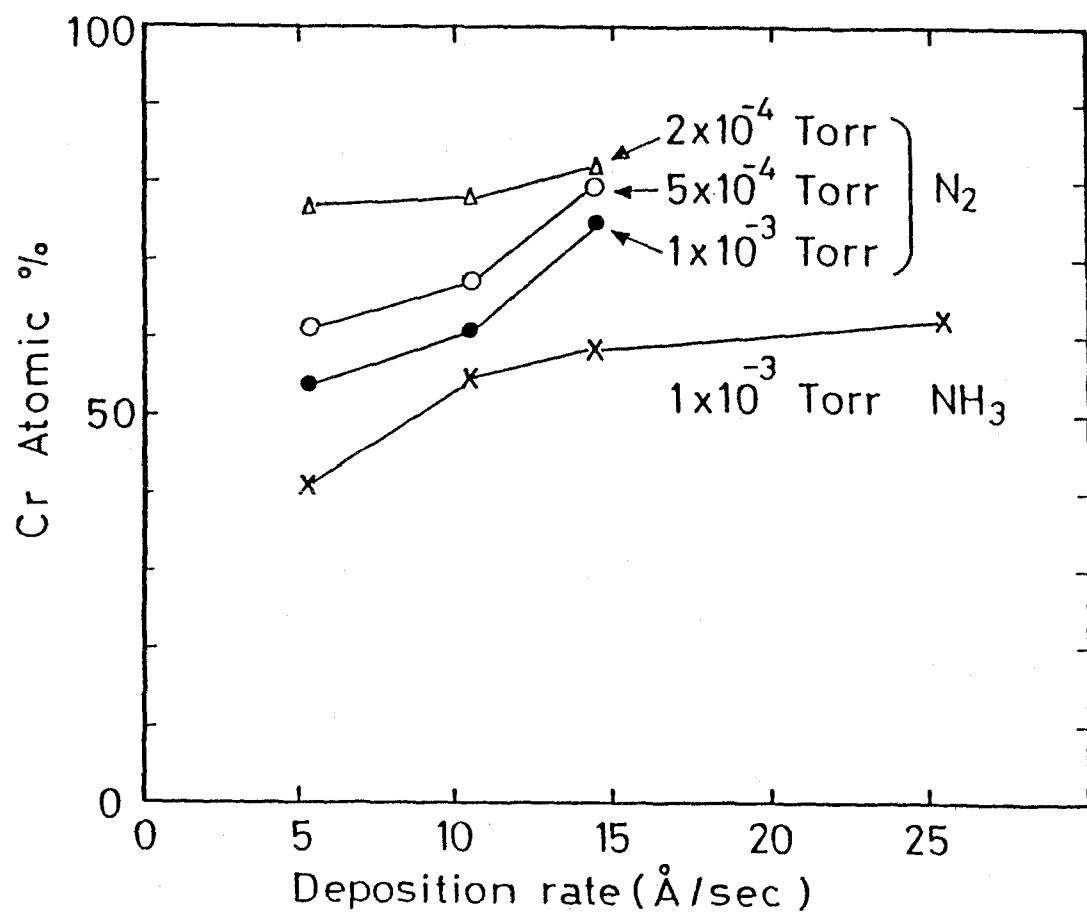


図6.8 成膜速度と組成の関係  
 基板温度 : 300 °C  
 高周波電力 : 300 W

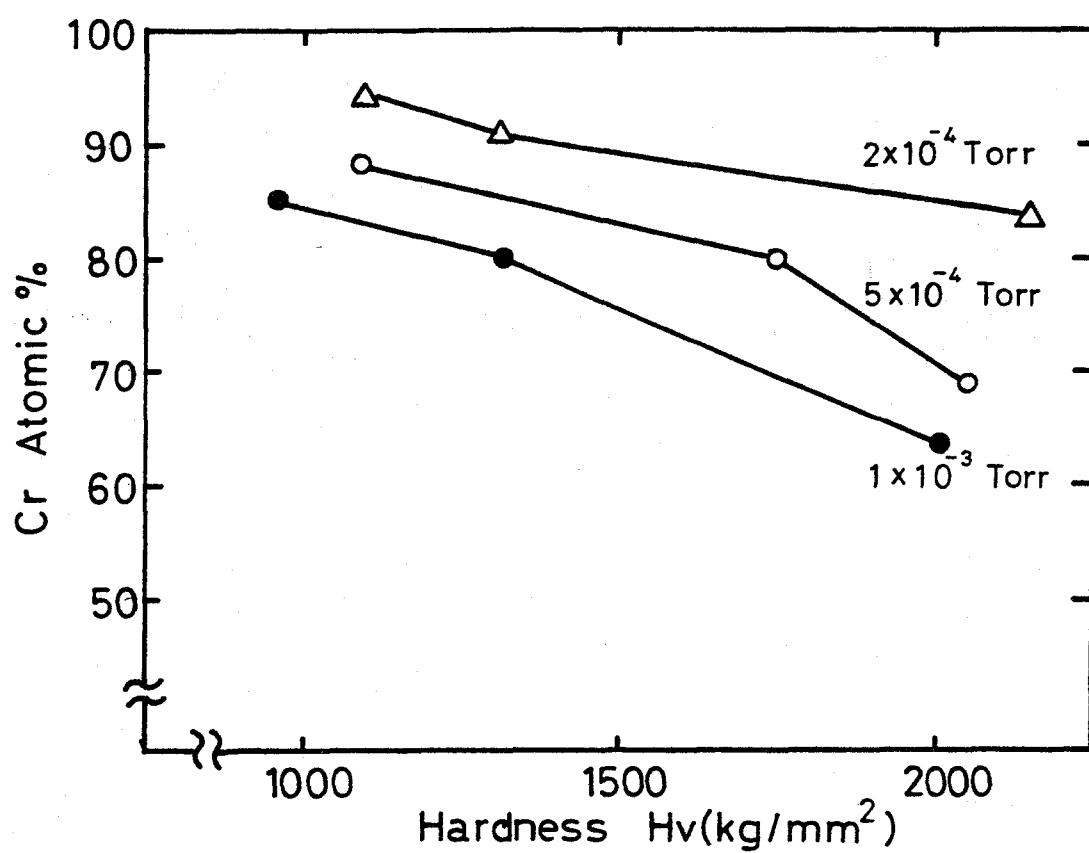


図6.9 硬さと組成の関係  
 基板温度 : 300 °C  
 高周波電力 : 300 W  
 硬度計荷重 : 5 g

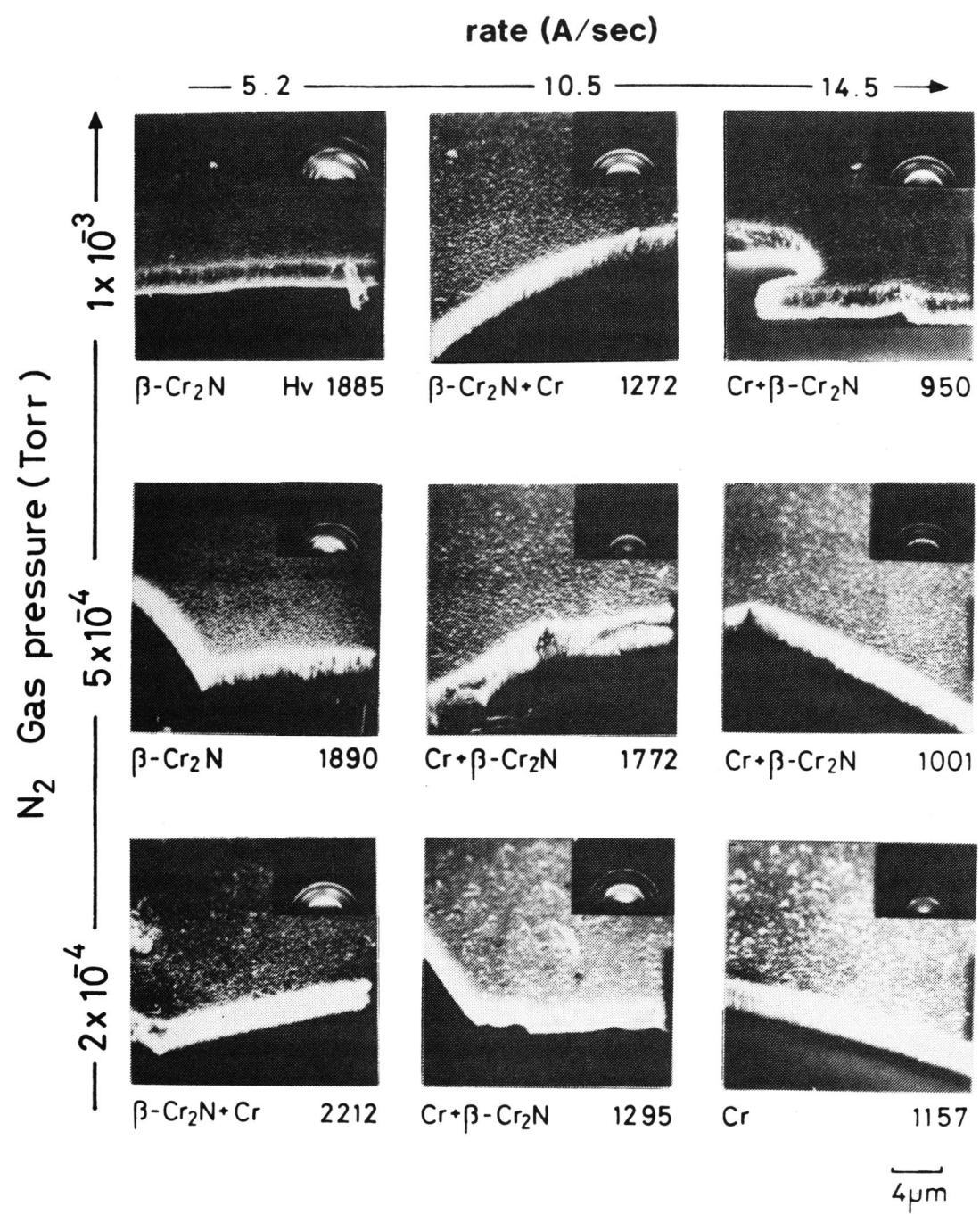


図6.10 Cr-N膜のSEM像とRHEEDパターン

成膜条件は、 $N_2$  ガス圧と成膜速度をとってある。SEM像からは、いずれのガス圧でも成膜速度が速くなるに従い、膜面の凹凸が鮮明になり荒れてくるのが分る。またこの傾向は同一成膜速度内では、ガス圧の低い方に見られる。結晶構造はガス圧が高く成膜速度の遅い領域では  $CrN$  と  $\beta-Cr_2N$  の混在が認められ、低いガス圧で成膜速度の速い領域では  $\beta-Cr_2N$  と  $Cr$  の混在が認められる。これらの傾向は、 $N_2$  ガス圧と  $Cr$  の蒸発量との関係から、成膜中の化学反応が制御可能なことを表わしている。

ビッカース硬度計による数値的硬さと膜の構造は、実験範囲内の諸条件から判定すると、Hexagonal構造を持つ  $\beta-Cr_2N$  が、一番硬いことが明らかになった。この結果は、 $\beta-Cr_2N$  侵入型固溶体 (interstitial solid solution) を形成し、六方最密格子型の八面体構造になるためと考えられる。<sup>31)</sup>

また  $Cr-N$  膜が持つ  $CrN$  (cubic) と  $\beta-Cr_2N$  (hexagonal) の2つの相は、成膜中のガス圧と成膜速度により決まる。X線回折と RHEED の解析結果から領域を求める図 6.11 のようになる。<sup>32)</sup> 高い  $N_2$  ガス圧範囲では成膜速度の増加と共に、 $CrN$  のみ現われる領域から、 $CrN$  と  $\beta-Cr_2N$  の混在が現われる領域へと移る。低い  $N_2$  ガス圧範囲では、成膜速度の増加と共に、 $\beta-Cr_2N$  のみ現われる領域から、 $\beta-Cr_2N$  と  $Cr$  の混在が見られる領域へ移り、さらに  $Cr$  のみ現われる領域へと移行する。領域の境界は明確なものではなく、他の要素により多少変動する。

以上のごとく、本実験では、反応性ガス圧と成膜速度を各々制御することにより、 $Cr-N$  膜の物性をある程度制御できることを明らかにした。

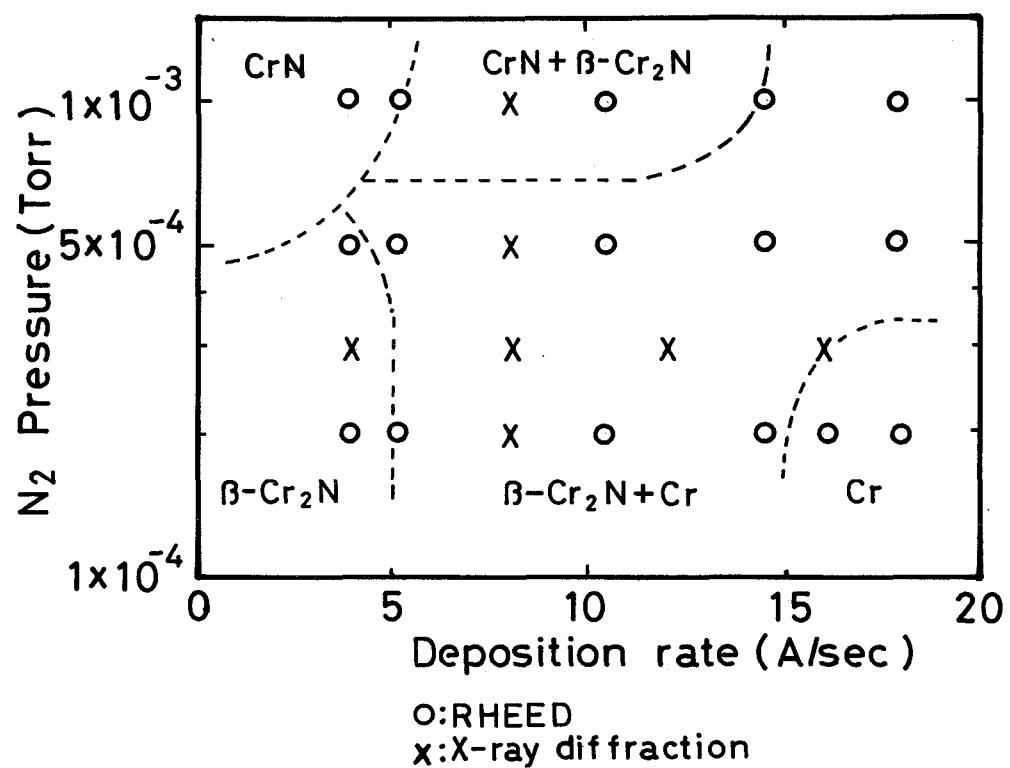


図6.11 Cr-N膜に現われる相領域

O ; RHEEDより  
X ; X線回折より

#### § 6.4 結 言

反応性高周波イオンプレーティング法を用いて、表面処理を目的とした硬質膜の一種であるCr-N膜の形成を行なった。

実験では、CrとNとの化学反応を利用した成膜法であるため、反応効果をX線回折と電子線回折により検討した。Cr-N膜は二つの結晶構造を持つため、回折图形に現われる回折線ピークに、ASTMカードから求めたミラー指数を付けることにより、構造判定と反応効果を論じ、また膜の結晶構造とSEM像の観察から膜構造を判定した。反応に影響をおよぼす成膜条件の要素は、反応ガス圧と、Crの蒸発量にはほぼ比例する成膜速度にある事実を見出した。この二つの要素を制御することにより、Cr-N膜の組成が制御でき、それに付随する膜の諸物性も変わってくることを明らかにした。

また成膜中、基板に印加する負電位によりX線回折によるピーク位置がシフトすることから、CrとN原子の結合状態における結晶の面間隔が変化することが分り、従って膜の内部応力を判定できることが明らかになった。

Cr-N膜の硬さはビッカース硬度計で測定し、組成はAESから求めた。

硬さと組成の関係を実験データーから求めると、比較的硬い膜はCrの含有量が6.5～8.5%程度であることが明らかになった。

多くの実験データーから、各々の関連性を追求すると、Cr-N膜としてまず重要なことは、結晶構造を判定することにあると思われる。Cr-N膜が持つ二つの結晶構造が、色々な成膜条件の選択により決定されることが判明し、一般に応用されるべきCr-N膜の物性を考慮すると、 $\beta$ -Cr<sub>2</sub>N(hexagonal)の結晶構造を有する膜が最適であることを明らかにした。

## 第6章 参考文献

- 1) H. J. Goldschmidt ; INTERSTITIAL ALLOYS, P. 216. Butterworths (London)
- 2) S. Komiya, S. Ono, N. Umezu and T. Narusawa ; Thin Solid Films, 45, 433 (1977)
- 3) R. A. Denton ; J. Vac. Sci. Technol., 8, 1 (1971)
- 4) 高瀬孝夫 ; 金属, 3, 48 (1973)
- 5) R. F. Bunshah and A. C. Raghuram ; J. Vac. Sci. Technol., 9, 1385 (1972)
- 6) D. M. Mattox ; Report. NO SC-R-68-1865, Sandia Corp., (1968)
- 7) D. L. Chamber, D. C. Carmichael and C. T. Wan ; NASA SP-5111, 89 (1972)
- 8) American Society for Metals, Metal Handbook, (1984)
- 9) 日本金属学会編, 金属データーブック, (1974) 丸善
- 10) E. C. Crittenden and R. W. Hoffman ; Phys. Rev., 78, 349 (1950)
- 11) K. Kinoshita, H. Kondo and I. Sawamura ; J. Phys. Soc. Japan, 15, 942 (1960)
- 12) Y. Murayama and K. Kashiwagi ; Proc. 7th Intern. Vac. Congr. & 3rd Intern. Con. Solid Surfaces, 1721 (Vienna 1977)
- 13) 柏木邦宏 ; 金属表面技術, 30, (1979) 232
- 14) Y. Namba and T. Mori ; J. Appl. Phys., 46, 1159 (1975)
- 15) 金原榮 ; 応用物理, 30, 496, 674 (1961)
- 16) D. C. Jackson, T. E. Gallon and A. Chambers ; Surf. Sci., 36, 381 (1973)
- 17) 山本健太郎, 飯塚幸三 ; 硬さ (計量管理技術叢書) P. 41 (1982) コロナ社
- 18) L. E. Samuels and T. O. Mulhearn ; J. Mech. Phys. Solids, 5, 125 (1957)
- 19) A. Guinier著, 高橋和武, 細谷聰明, 土井健治, 新関鴨一訳 ; X線結晶学の理論と実際, P. 254 (1967) 理学電機
- 20) 仁田勇監修 ; X線結晶学, P. 321 (1959) 丸善
- 21) P. B. Hirsch, A. Howie, R. B. Nicholson, D. W. Pashley and M. J. Whelan ; Electron Microscopy of Thin Crystals (1965), Butterworths, London.
- 22) 日本学術振興会薄膜第 131 委員会編 : 薄膜ハンドブック P. 369 (1983) オーム社
- 23) D. M. Mattox ; Electrochem. Tech., 2, 295 (1964)
- 24) D. M. Mattox and G. J. Kominiak ; J. Vac. Sci. Technol., 9, 528 (1971)

- 25) C.T.Wan, D.L.Chambers and D.C.Carmichael ; J.Vac.Sci. Technol., 8, P P. VM99 (1971)
- 26) B.D.Culity 著, 松村源太郎訳 ; X線回折要論 (1974) アグネ
- 27) R.W.Vook and F.Witt ; J.Vac. Sci. Technol., 2, 45 (1965)
- 28) A.Kinbara and H.Haraki ; Japan J.Appl.Phys., 4, 243 (1965)
- 29) T.B.Light and C.N.Wagner ; J.Vac. Sci. Technol., 3, 7 (1966)
- 30) P.W.Palnberg, G.K.Bohn and J.C.Tracy ; Appl.Phys.Lett., 15, 254 (1969)
- 31) 桐山良一, 桐山秀子共著 ; 構造無機化学 I P. 243(1975) 共立出版
- 32) K.Kashiwagi, A.Masuyama, K.Kobayashi and Y.Murayama; J. Vac. Sci. Technol., ( to be published )

## 第7章 反応性高周波イオンプレーティングによる Fe-N系磁性薄膜の形成

### § 7.1 緒 言

磁性薄膜に関する研究は、かなり古くから多くの研究者により行われており、その文献数は膨大である。色々の磁性薄膜の研究が行われる中で、1955年Boils<sup>1)</sup>はFe-Nを主体としたパーマロイの蒸着膜が磁化反転ができるから、メモリー素子への可能性を示した。その後磁気薄膜は、主に高速コンピュータメモリの方向へ向けて研究が行われている。<sup>2)</sup>

磁性薄膜の素材として取上げられた物質は、Fe, Ni, Coの金属強磁性三元素と色々の合金や、通常バルク状で磁性体材料として存在するパーマロイ、各種フェライト、Fe-O<sub>2</sub>系なども種々の方法で薄膜化され研究されている。その他にはCo-Cr膜、ガーネット膜などが研究の対象になっている。このように非常に多くの種類の磁性膜が研究されている中で、Fe-N系の磁性膜に関する研究は、他の磁性膜の研究に比べると遅い。

Fe-N系の薄膜化は、Kim and Takahashi<sup>3), 4)</sup>により始められた。窒素雰囲気中でFeを蒸発させることによりFe-N系の磁性膜をえて、構造と磁気特性の関連性を詳しく調べている。それによれば、Jack<sup>5), 6)</sup>により詳しく調べられたFe-N系の相図と同様に、FeとNの混合比により、色々の相の磁性薄膜がえられることができれば、バルクと同様な磁気特性がえられることを示唆し、さらにFe-N系磁性薄膜の中で $\alpha$ -Feより大きな磁気モーメントを持つ $\alpha$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>(bct)を見出し、高い飽和磁気を持つ材料として指摘した。その後電子線回折による解析や飽和磁化(Ms)の測定から $\alpha$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>は、単位胞としてFe<sub>8</sub>Nを持つことを明かにした。<sup>7), 8)</sup>

このようにFe-N系の薄膜は、組成比や結晶構造を制御することにより、磁気材料として実用化できると期待されている。

本章においては、磁性薄膜としてのFe-N系薄膜を形成することと、数ある結晶構造と成膜条件との関連性を調べるのを目的とする。

さらに主な条件下でえられた膜の磁気特性の測定も行ない、合わせて比較検討を行なった。

### § 7.2 Fe-N系金属の物性

#### 7.2.1 Fe-N系金属の相図と生成法

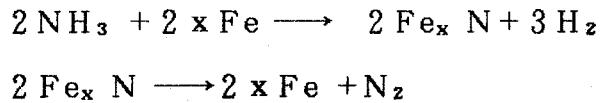
Fe-N系磁性材料は、Fe-C系と同様の侵入型化合物を作る系として知られている。<sup>9), 10)</sup>

これは比較的大きなFe原子の格子間に小さなN原子が入り込んだ型をしている。

Jack により明らかにされた Fe-N 系の相図を図 7.1 に示す。

基本的には、Fe 原子の中に N 原子が固溶すると考える。一般に Fe は常温では  $\alpha$  相 (bcc) が安定で、その中に N は 0.1 wt% 以下 (600 °C の場合) しか固溶されない。それ以上に N が固溶した場合には  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N (fcc),  $\epsilon$ -Fe<sub>x</sub>N (hcp,  $2 < x \leq 3$ ),  $\xi$ -Fe<sub>2</sub>N (orthorhombic) の構造をとり、これらも常温で安定である。<sup>18)</sup> また準安定相として、 $\alpha$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> (bct) や窒素オーステナイト、マルテンサイト相,  $3 < x < 4.8$  において  $\epsilon$ -Fe<sub>x</sub>N 相が存在する。<sup>19), 20)</sup>

Fe の窒化物を得る一般的な方法は、アンモニアと水素との混合気体中で、鉄や酸化鉄を加熱するアンモニア窒化法である。この方法では



のような化学反応が同時に進み、第一の反応において Fe と Fe<sub>x</sub>N 間の N 原子の拡散速度が制限され、第二の反応の増加により、N 量の平衡値が定まる。反応温度を 350 °C ~ 450 °C の間に保ち、NH<sub>3</sub> と H<sub>2</sub> のガス分子比を変化させることにより、Fe<sub>4</sub>N から Fe<sub>2</sub>N までの常温で安定な窒化物を作ることができる。

図 7.1 の相図によれば、590 °C 以上において高温相が存在し、この領域から急冷すれば常温で準安定相がえられることを示している。700 °C から急冷することにより窒素オーステナイト相 (fcc) とマルテンサイト相 (bcc) が生成できるが、これらはそれぞれ fcc, bcc 構造の Fe 中に、N 原子がランダムに侵入した物質である。Jack は、このマルテンサイト相を 120 °C ~ 160 °C で熱処理することにより、N 原子が規則的に配列した  $\alpha$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> が生成できることを報告している。<sup>20)</sup> この準安定相は、窒素雰囲気中での蒸着やスパッターにより成膜した中にも存在することが確かめられているが、多くの場合、多相の混合物として現われ、 $\alpha$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> の単相ではえられていない。<sup>15), 22), 23)</sup>

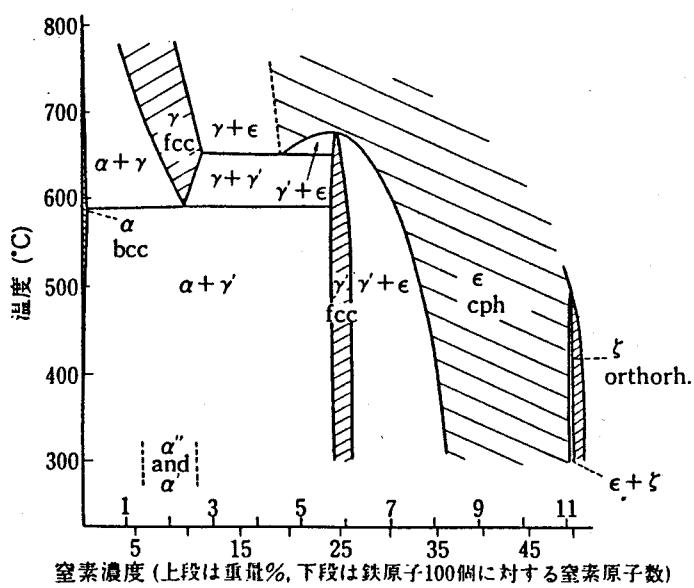


図 7.1 Fe-N 系金属の相図

### 7.2.2 Fe-N系金属の結晶構造と磁気特性

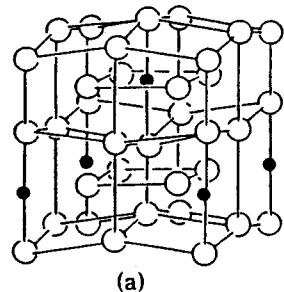
Jack により調べられた相図がFe-N系金属の諸性質を考える上で、最も基本になっている。

Fe-N系に現われる各相の結晶構造は次のようなものが存在する。

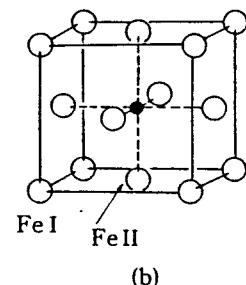
#### (1) $\alpha$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>

準安定相として現われるこの化合物は、 bcc構造を母体にした bct結晶構造を有する。bcc構造は、bcc構造のFe原子が存在する体心の位置に、規則的にN原子が入り込んだ形となっている。(図7.2(a))

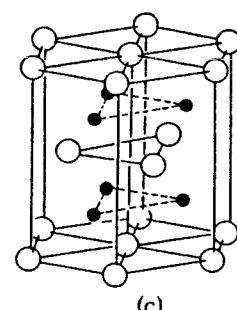
準安定相であるため、バルクでこの相のみがえられることはほとんどなく、他の相と混合相でえられることが多い。<sup>13)</sup>高橋によればこの相のFeは、一原子あたり $2.9 \pm 0.2 \mu_B$ の磁気モーメントを持つことが指摘された。<sup>12)</sup>この理由は、格子定数の伸びによる原子間距離の変化が単位体積当りのN原子数によるものと考えられている。<sup>17)</sup>



(a)



(b)



(c)

#### (2) $\tau$ -Fe<sub>4</sub>N

$\tau$ -Fe<sub>4</sub>NはFeのfcc構造の体心位置にN原子が侵入したペロブスカイト型構造を示している。(図7.2(b))

この相は常温で安定であり、構造や磁気特性については、多くの研究がある。<sup>24-27)</sup>常温における磁化は、Feよりやや小さく、磁気構造については、Frazerの中性子線回折による報告がある。<sup>24)</sup>それによれば、bcc構造の隅にあるFe原子(FeI)は約 $3 \mu_B$ 、面心位置のFe原子(FeII)は約 $2 \mu_B$ の磁気モーメントを持つことが明らかになり、FeIとFeIIの存在比は1:3でFe<sub>4</sub>Nあたりの平均磁気モーメントは、 $8.86 \mu_B$ であることが分った。この二種類のFe位置における磁気モーメントの差は、メスバウワー効果の測定からも明らかである。<sup>28)</sup>

図7.2 Fe-N系金属の相図  
 (a)  $\alpha$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> (bcc構造)  
 (b)  $\tau$ -Fe<sub>4</sub>N (bcc構造)  
 (c)  $\epsilon$ -Fe<sub>x</sub>N ( $2 < x \leq 3$ , hexagonal構造)

### (3) $\varepsilon$ -Fe<sub>x</sub>N ( $2 < x \leq 3$ )

窒化がさらに進むと、 $\varepsilon$ 相となり六方晶型のFe-Nが現われる。(図7.1(c))

図では六方格子の中に6個のN原子が侵入している位置を示してあり、各々が(001)軸に垂直な層を作っている。この配置でFe<sub>3</sub>Nは、図中の各侵入面にN原子が一個づつ入った状態(侵入位置の1/3がN原子で占められている)であり、Fe<sub>2</sub>Nでは一層ごとに1/3と2/3がN原子によって占められることになる。 $\varepsilon$ 相の磁気特性は、Mekata<sup>29)</sup>やChen<sup>30)</sup>らにより調べられているが、飽和磁化も他のFe-N系のものより低い。

以上簡単に調べた結晶構造と磁気特性の関係をまとめると、膜中のN原子とFe原子の比により構造と特性に関連性がもたれ、N原子の侵入する割合が多くなる程、Fe原子の磁気モーメントが小さくなり、飽和磁化も小さくなる。これをまとめたものを図7.3に示す。<sup>13)</sup>

図より明らかな如く、Fe-N系金属の相ならびに結晶構造と、磁気特性の関係から、Feより良好な磁気特性を持つFe<sub>8</sub>Nの存在が明らかになるが、この相のみを薄膜で形成するのは非常に難しいと思われ、他の相との混在が十分ありうる。

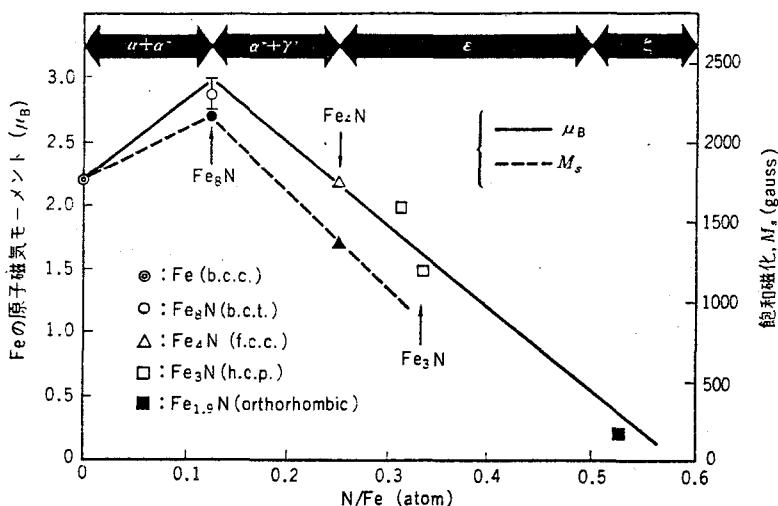


図7.3 Fe-N系金属の構造と磁気特性

## § 7.3 実験方法

### 7.3.1 実験装置および方法

Fe-N薄膜の形成には、前章と同様の反応性高周波イオンプレーティング装置を用いた。前章と異なり蒸発源にはジェムランるつぼ(日本バックスメタル(株)製)を用いた。これは溶融したFeがるつぼ材へ拡散し、るつぼを破壊するのを防ぐために、通常のアルミナるつぼの内側に、

ポット状のアルミナるつぼが組み込まれ、二重になっているものである。

基板にはスライドガラス、ポリイミドフィルムを使用し、電子顕微鏡用サンプルとして空气中  
劈開した岩塩の(100)面を用いた。

Fe の母材は 99.99 のパウダー状のものを使用した。

反応ガスは、N<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub> を使用した。

主な成膜条件を表7.1 に示す。個々の成膜条件は、この表の中の条件を組み合わせて行った。  
この他に斜め蒸着効果を見るため、蒸着粒子の入射角を30度から70度まで変化させながら実験を行った。

表 7.1 Fe-N の主な成膜条件

	N <sub>2</sub> ガス使用	NH <sub>3</sub> ガス使用
ガス圧 (Torr)	$3 \times 10^{-4}$ , $5 \times 10^{-4}$ $7 \times 10^{-4}$ , $1 \times 10^{-3}$	$3 \times 10^{-4}$ , $5 \times 10^{-4}$ $1 \times 10^{-3}$ , $5 \times 10^{-3}$
高周波電力 (W)	100, 200, 300, 400	100, 200, 300, 400
基板電位 (V)	0, -100	0, -600, -800, -1000
基板温度 (°C)	RT, 150, 200, 250, 300	RT, 150, 200, 250, 300
膜 厚 (Å)	特別な条件のもの以外は、概ね5000 Åに設定	

えられた膜の構造解析は、主としてX線回折、電子線回折により行った。これは回折結果から面指数を求めるのが一番容易であるためと、結晶構造解析が同時に実行できるからである。

#### § 7.4 実験結果と検討

##### 7.4.1 N<sub>2</sub> ガス中で形成された Fe-N 膜<sup>31)</sup>

###### (1) Fe と N<sub>2</sub> の反応効果

他の化合物薄膜同様に、まず蒸発金属Fe と反応性ガスN<sub>2</sub> の反応効果を調べた。電子ビーム蒸発源を用いたCr-N膜の場合と異なり、Fe の蒸発速度はやや遅く、蒸発したFe との反応によるN<sub>2</sub> ガス圧低下は、ほとんど認められなかった。これはCr とFe 原子の物性

の違いと思われる。したがって反応効果は、えられた膜のX線回折图形の解析を行ない推定した。

高周波電力を400 W 一定とし、成膜中のN<sub>2</sub> ガス圧を変化させて室温のガラス基板上に成膜した試料のX線回折图形を、図7.4に示す。

いずれの膜もN<sub>2</sub> プラズマ中での形成においては、安定相である $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N (fcc) 構造の回折線が見られ、N<sub>2</sub> との反応により窒化膜の形成が行われたことを示している。

N<sub>2</sub> ガス圧の低い場合 (3 × 10<sup>-4</sup> Torr, 5 × 10<sup>-4</sup> Torr) には、未反応の $\alpha$ -Fe(110), (200) の回折線も同時に観測されており、膜は $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>Nと $\alpha$ -Fe が混在していることを示している。しかしN<sub>2</sub> ガス圧が高くなると (7 × 10<sup>-4</sup> Torr, 1 × 10<sup>-3</sup> Torr) これら $\alpha$ -Fe の回折線は全く消え、全て $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>Nの(111), (200), (220) 面の回折線が現われる。特にN<sub>2</sub> ガス圧が1 × 10<sup>-3</sup> Torr の場合には、 $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N (111) の強い回折線が現われ、室温のガラス基板上でも成膜条件によっては強い配向を示す膜がえられることを示している。

これらのことから、高周波電力が400 W 一定の場合、N<sub>2</sub> ガス圧が高くなるにしたがって $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>Nへの反応効果が現われていることがわかった。

## (2) 基板温度効果

洗浄したガラス基板にFe-N膜を形成する際の、基板温度効果を調べた。図7.5に基板温度を 150 °C, 200 °C, 250 °C, 300 °C と変化して成膜したFe-N膜のX線回折图形を示す。150 °C の場合には、 $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>Nの(111), (101), (200) 面が現れている。

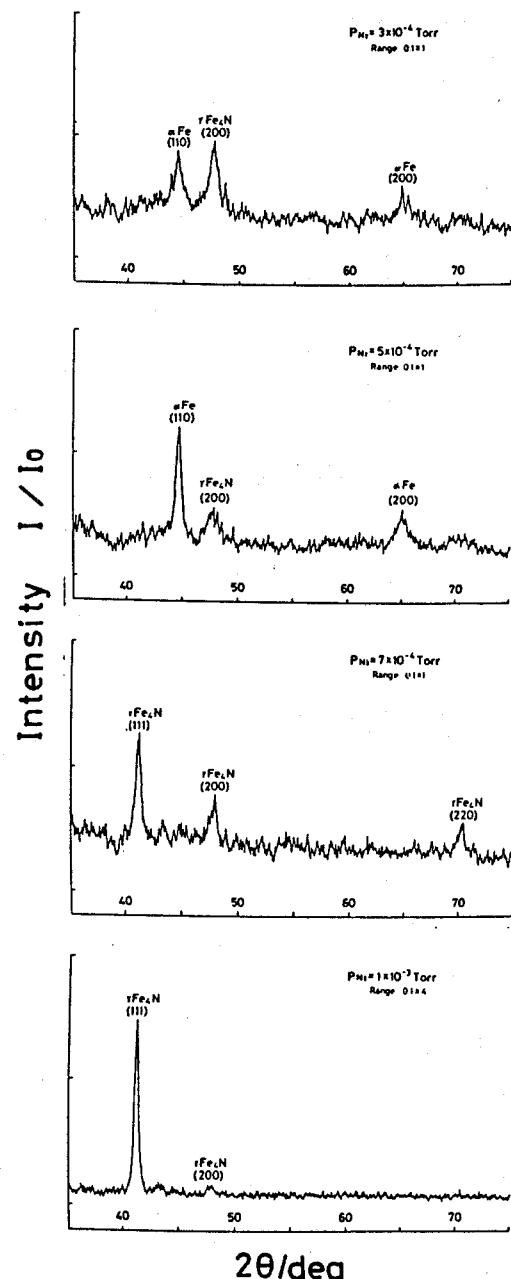


図7.4 N<sub>2</sub> ガス圧の変化によりえられた膜のX線回折图形  
 ○高周波電力 : 400 W  
 ○基板電位 : -1000 V  
 ○基板温度 : 室温

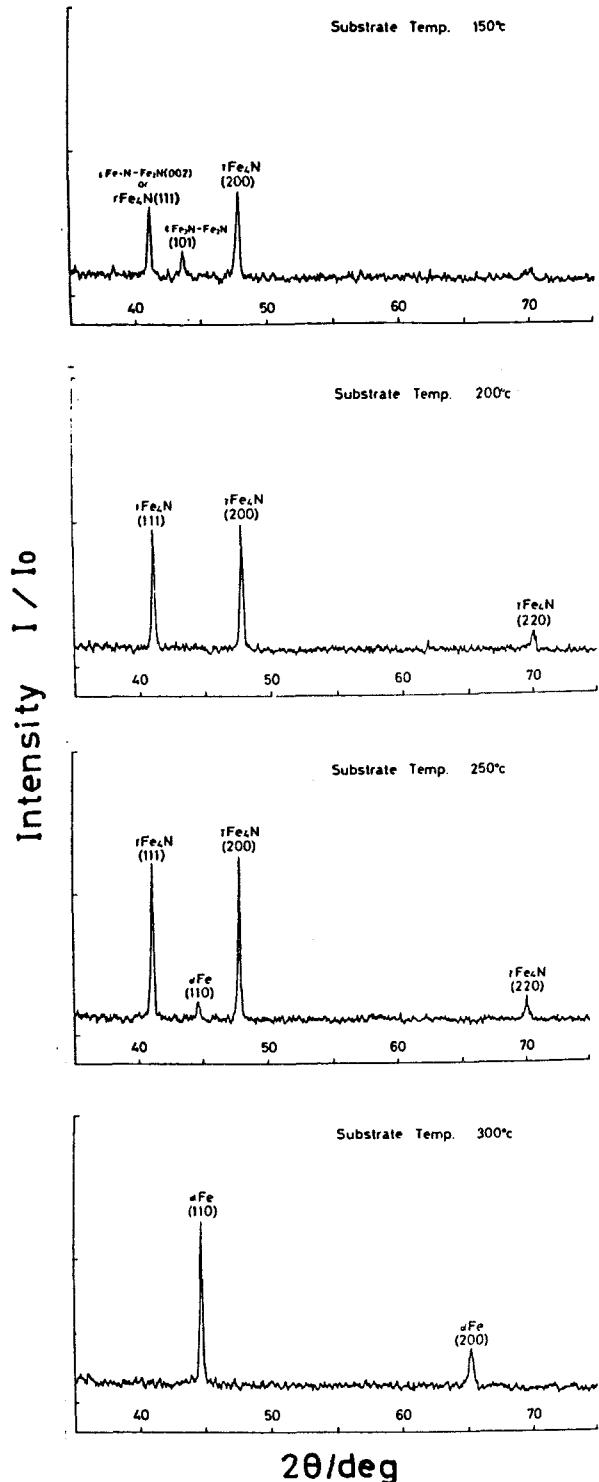


図 7.5 基板温度変化によりえられた  
膜のX線回折図形  
○  $N_2$  ガス圧 :  $1 \times 10^{-3}$  Torr  
○ 高周波電力 : 200 W  
○ 基板電位 : 0 V

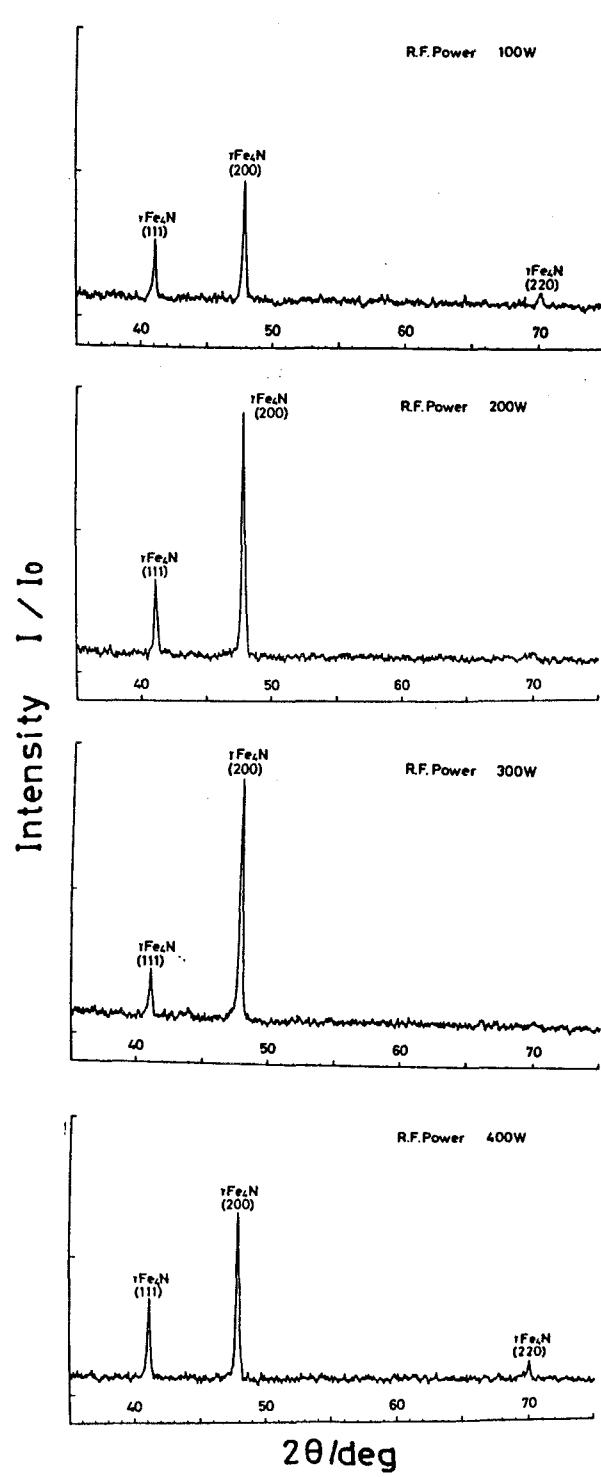


図 7.6 高周波電力変化によりえられた  
膜のX線回折図形  
○  $N_2$  ガス圧 :  $1 \times 10^{-3}$  Torr  
○ 基板電位 : -1000 V  
○ 基板温度 : 200 °C

200 °C および 250 °C の基板温度では、 $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N の (111), (200), (220) 面が現れ、窒化が進んでいることが理解できる。しかしながら基板温度が 300°C で形成された膜は、窒化膜としての回折線が全く現れず、 $\alpha$ Fe の (110), (200) 面の 2 つだけの回折線が見られるにすぎない。よって基板温度 300°C で成膜された試料は、窒化が進行しにくくなることが判明した。以上の実験範囲内では  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N を形成する条件として、基板温度は 200°C ~ 250°C の間にあることがわかった。

### (3) 高周波電力と基板電位効果

図 7.6 に基板電位を -1000 V に保ち、高周波電力を 100 W から 400 W まで変化して合成した Fe-N 膜の X 線回折図形を示す。高周波電力が 100 W から 300 W までは、電力の上昇と共に  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N の (200) 面の配向が進み、400 W では  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N (200) 面を示すピークは逆に小さくなり、200 W, 300 W の場合よりも結晶面の配向は悪い。これは高い高周波電力の場合、蒸発粒子並びに N<sub>2</sub> ガス分子のイオン化が進み、それらの粒子が付着と同時に成膜中の膜表面を衝撃するために、特定方位への結晶成長が抑制されるものと思われる。

一方ここで注目したいのは、-1000 V 印加した基板電位の影響である。前項(2)の実験結果の高周波電力 200 W の Fe-N 膜の X 線回折図形と比較すると基板電位を印加したことにより、 $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N の (111) 面の配向が弱くなり、(200) 面の配向性が強くなっていることがわかる。fcc 構造を有する  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N の c 軸が基板面に対し垂直に配向することを意味しており、基板電位の影響は、基板面に対し膜の結晶方位を垂直に配向させる効果があることが分った。

### 7.4.2 $\text{NH}_3$ ガス中で形成された Fe-N 膜 <sup>32)</sup>

#### (1) Fe と $\text{NH}_3$ の反応効果

$\text{N}_2$  ガスでの成膜と同様に Fe と  $\text{NH}_3$  の反応効果を調べた。成膜中、圧力計に現われる減圧作用は、 $\text{N}_2$  ガスを用いた場合と同様ほとんど変化は見られなかった。

成膜時の  $\text{NH}_3$  ガス圧を変化させてえられた試料の X 線回折图形を図 7.7 に示す。

成膜時の  $\text{NH}_3$  ガス圧が、 $5 \times 10^{-3}$  Torr,  $1 \times 10^{-3}$  Torr の比較的高い圧力中で成膜された Fe-N 膜は、 $\gamma$ - $\text{Fe}_4\text{N}$  (200) 面のピークの他に、 $\varepsilon$ - $\text{Fe}_3\text{N}$  (hexagonal) と  $\text{Fe}_2\text{N}$  (orthorhombic) の各々 (002), (101) 面の位置に相当する回折線が観測されるが、窒化鉄の相図から考えれば、安定な  $\varepsilon$ - $\text{Fe}_3\text{N}$  の (002), (101) 面の可能性が強い。

さらに  $\text{NH}_3$  ガス圧を  $7 \times 10^{-4}$  Torr,  $3 \times 10^{-4}$  Torr と低圧に保ち形成した膜は、 $\gamma$ - $\text{Fe}_4\text{N}$  の (111), (200), (220) の各面が観測される。一番  $\text{NH}_3$  ガス圧の低い条件で得られた膜には、僅かではあるが  $\alpha$ -Fe (110) 面に相当する回折線も現われている。これらのことから、 $\text{NH}_3$  ガスプラズマ中の条件下で膜

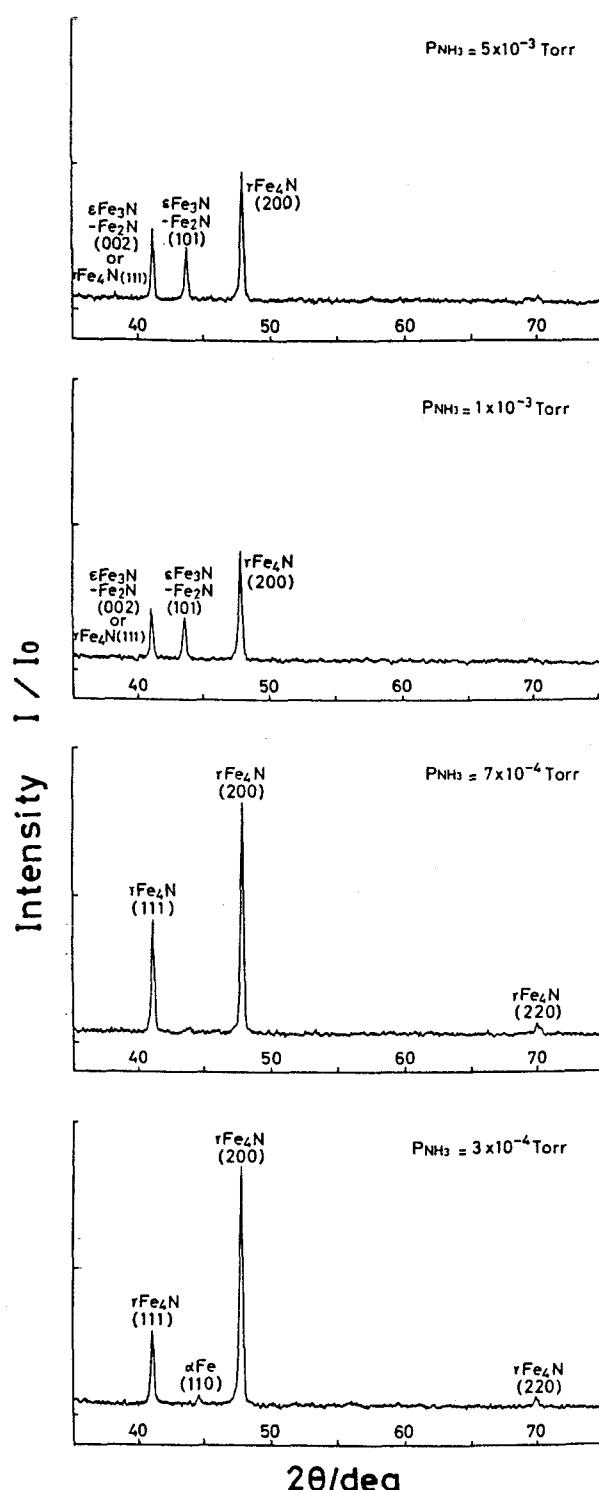


図 7.7  $\text{NH}_3$  ガス圧の変化によりえられた膜の X 線回折图形  
 ○高周波電力 : 200 W  
 ○基板電位 : 0 V  
 ○基板温度 : 200 °C

形成が行われた場合、N原子がFe原子中へ侵入しやすく、この成膜条件が $\varepsilon$ -Fe<sub>3</sub>Nを作るのに適合したものと思われる。

## (2) 高周波電力効果

図7.8に高周波電力を変えて、成膜した試料のX線回折图形を示す。

Fe-N反応効果は電力が100 Wでも十分現われており、いずれの試料も $\tau$ -Fe<sub>4</sub>N (111), (200)面のみが観測される。電力が100 Wから300 Wまでは、電力の上昇と共にX線の回折線強度は強くなるが、400 Wにおいては回折線強度が弱くなっている。結晶面の特定方向への配向が抑制される結果になった。これはNH<sub>3</sub>ガス分子や蒸発したFe原子のイオン化や励起状態が他の場合より強くなり、成膜中に膜表面をスパッタする作用が、より強くなったものと考えられる。

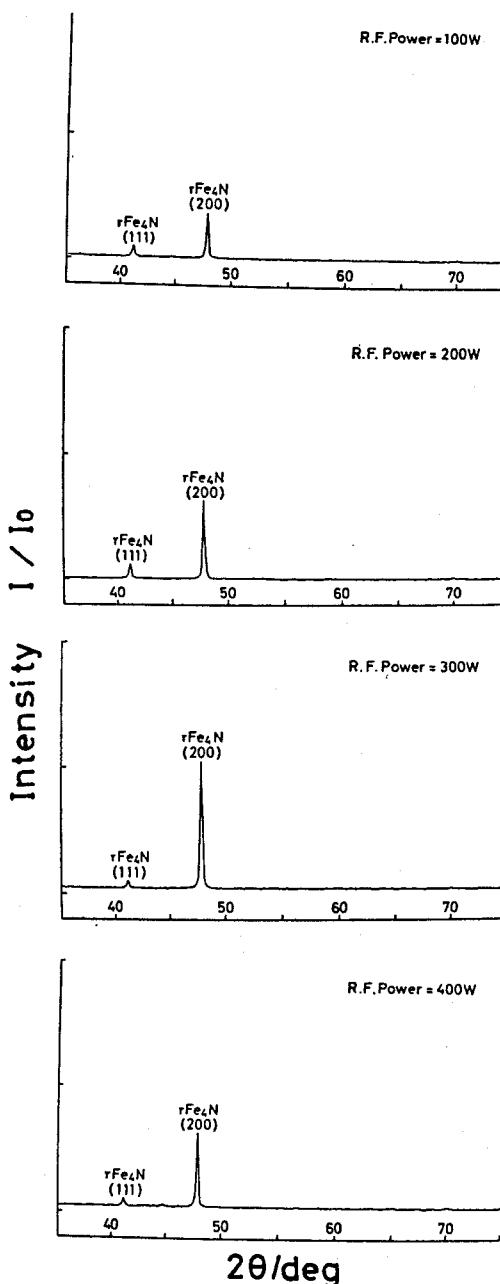


図7.8 高周波電力変化によりえた膜のX線回折图形  
 ○ NH<sub>3</sub>ガス圧 :  $3 \times 10^{-4}$  Torr  
 ○ 基板電位 : 0 V  
 ○ 基板温度 : 200 °C

### (3) 基板電位効果

$\text{NH}_3$  ガス圧  $3 \times 10^{-4}$  Torr 一定にして、基板の電位を 0 V, -600 V, -800 V, -1000 V と変えて成膜を行った。

X線回折を行ない基板電位効果を調べた。えられた試料のX線回折図形を図7.9に示す。

基板電位を印加しない時は、 $\tau$ - $\text{Fe}_4\text{N}$  (111), (200) 面の回折線が観測されるが、基板へ印加した負電位の上昇と共に $\tau$ - $\text{Fe}_4\text{N}$  (111)面の回折線が消え、 $\tau$ - $\text{Fe}_4\text{N}$  (200)面の鋭い回折線のみが現われ、fcc構造を持った結晶性の良い膜が形成されていることを示している。これらの膜のSEM像とRHEEDパターンを図7.10に示す。

X線回折図形と対応させて観測すると、基板へ印加した負電位の上昇と共に、膜表面がやや滑らかになるようである。RHEEDパターンからは、基板電位が -1000 V の膜では、スポットが現われ、 $\tau$ - $\text{Fe}_4\text{N}$  (200)面への配向が強く、非常に結晶性の良い膜がえられていることを示している。

以上のことから負の基板電位が、膜の結晶構造ならびに成長方位配列に大きく影響をおよぼしていることが判明した。

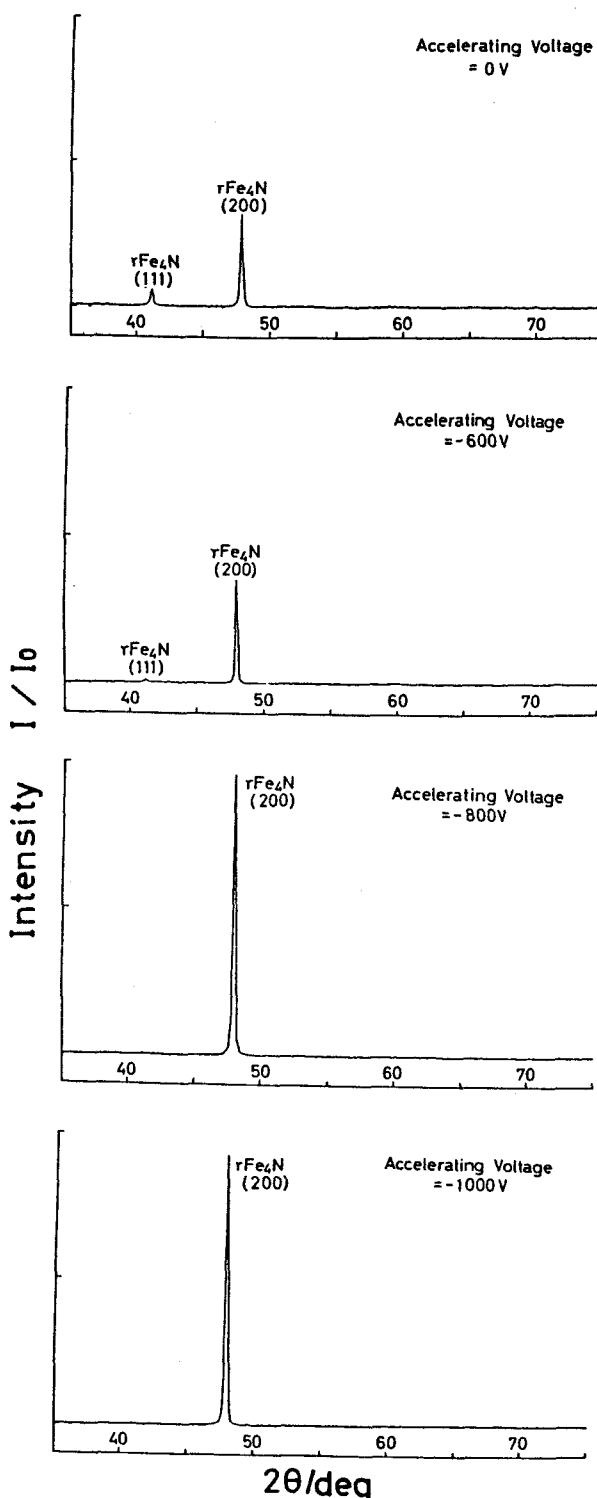


図7.9 基板電位の変化によりえられた膜のX線回折図形  
 ○  $\text{NH}_3$  ガス圧 :  $3 \times 10^{-4}$  Torr  
 ○ 高周波電力 : 200 W  
 ○ 基板温度 : 200 °C

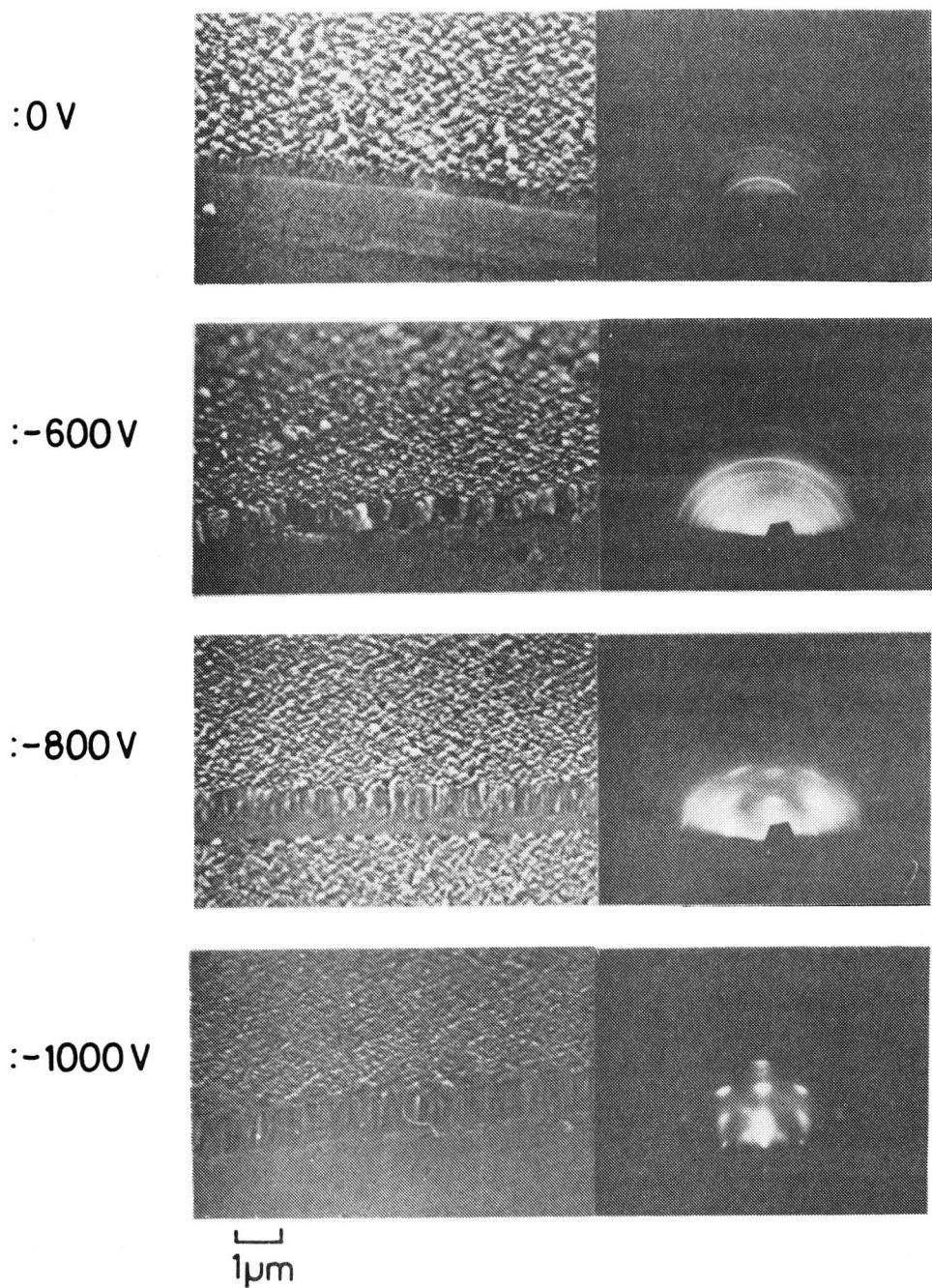


図7.10 基板電位を変化した時のSEM像とRHEED図形

- NH<sub>3</sub> ガス圧 :  $3 \times 10^{-4}$  Torr
- 高周波電力 : 200W
- 基板温度 : 200°C

#### 7.4.3 膜構造におよぼす基板の影響

本実験では通常のガラス基板の他に、耐熱性の高いポリイミドフィルムをも使用した。

これは軟化温度が450 ℃程度にあり高い耐熱性を持っている。

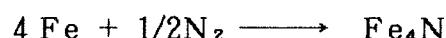
反応ガスとしてN<sub>2</sub> およびNH<sub>3</sub> を使用し、他の成膜条件は全く同一にして試料を作製し、基板の違いによる膜構造をX線回折とRHEEDにより調べた。その結果を図7.11, 図7.12に示す。

N<sub>2</sub> ガス圧中で成膜した試料の内、ガラス基板上でえられた膜は、X線回折、RHEED共に $\tau$ -Fe<sub>4</sub>Nの(111), (200), (220)面が観測され、fcc構造を持った $\tau$ -Fe<sub>4</sub>Nであることを示している。一方ポリイミドフィルム上にえられた膜は、Fe<sub>3</sub>Nの(100), (101), (102), (110)の各面が現われ、 $\tau$ -Fe<sub>4</sub>Nはわずかに(200)面の弱い回折線が見られるのみである。

NH<sub>3</sub> ガス中で成膜した試料は、ガラス基板、ポリイミドフィルム上でいずれも $\tau$ -Fe<sub>4</sub>Nの(111), (200), (220)面を示しており、X線回折、RHEED共に両者全く同じ結果である。

以上のことから、N<sub>2</sub> ガス中でポリイミドフィルム上に成膜したFe-N膜のみ、 $\varepsilon$ -Fe<sub>3</sub>Nのhcp構造を持つ膜がえられ、その他の条件では $\tau$ -Fe<sub>4</sub>Nのfcc構造の膜であることが判明した。

ポリイミドフィルム面上に現われた $\varepsilon$ -Fe<sub>3</sub>Nは、図7.1の相図から $\tau$ + $\varepsilon$ の混合相と思われる。これは、N<sub>2</sub> ガス中では

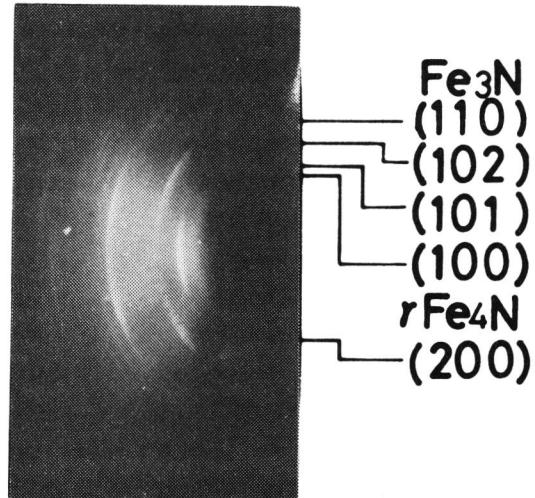
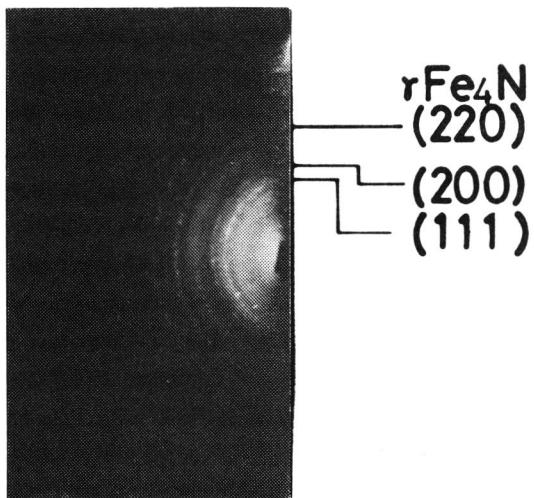
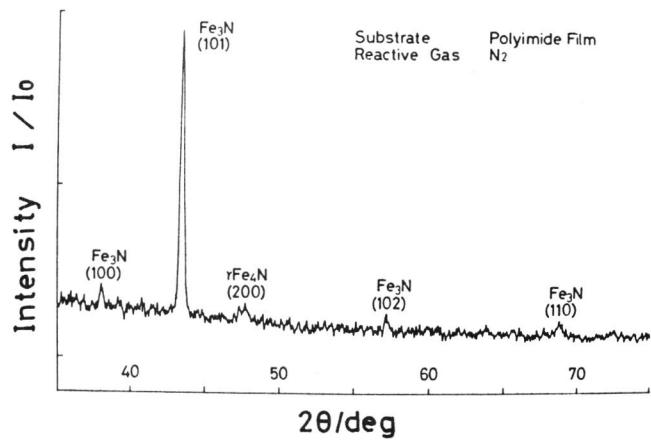
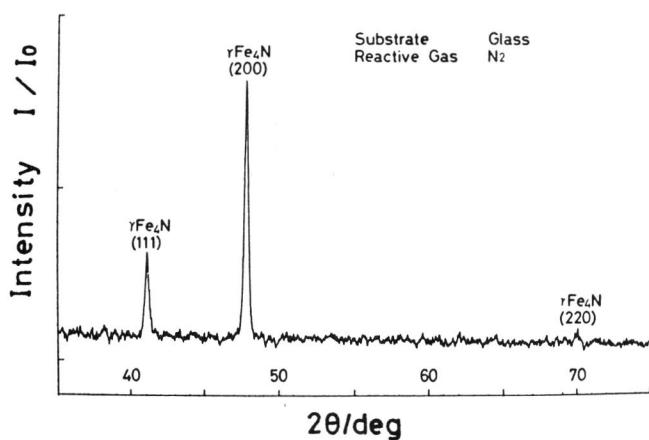


のような反応形態をとるため、同一成膜条件でも基板表面層の諸条件により、Fe原子の吸着や膜の成長過程に違いが出るものと推定される。<sup>33)</sup>

#### 7.4.4 Fe-N膜の磁気特性

本実験において、種々の成膜条件下でえられたFe-N膜の代表的な試料を選択し、その膜の磁気特性（主にB-Hループ）を測定した。測定には、ガラス基板とポリイミドフィルム上にえられた膜を、各々基板のまま用い、全ての試料は6mm×6mmの寸法に切断したものを使用した。

測定装置は振動試料型（VSM-3S, 東英工業製）を用いた。



Glass 基板

ポリイミドフィルム

図 7.11 N<sub>2</sub> ガス中で合成した Fe-N 膜の X 線回折图形  
と RHEED パターン

- N<sub>2</sub> ガス圧 :  $1 \times 10^{-3}$  Torr
- 高周波電力 : 200W
- 基板電位 : -1000V
- 基板温度 : 200°C

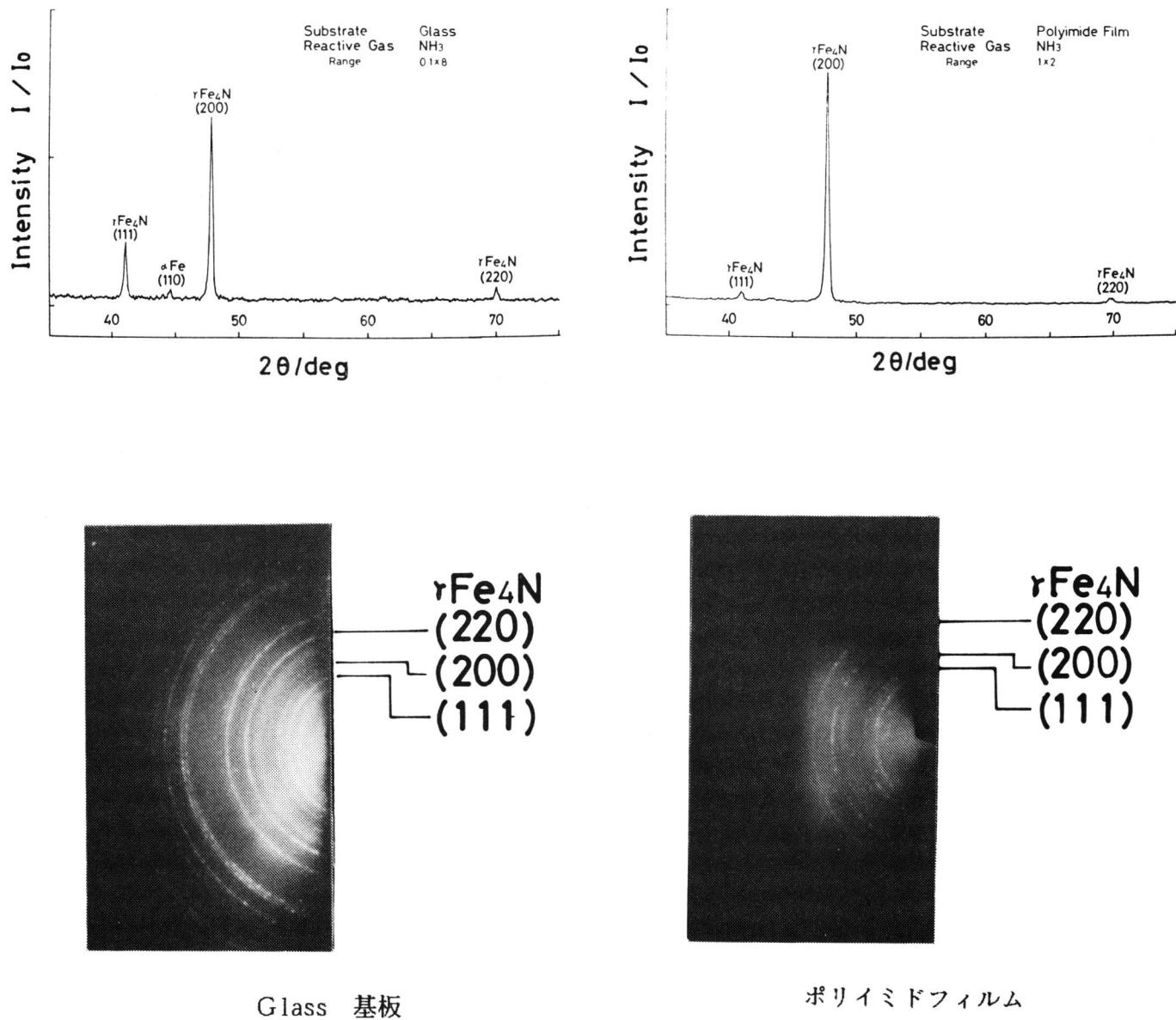


図7.12 NH<sub>3</sub> ガス中で合成した Fe-N 膜の X 線回折図形と RHEED パターン

- NH<sub>3</sub> ガス圧 :  $1 \times 10^{-3}$  Torr
- 高周波電力 : 200W
- 基板電位 : -1000V
- 基板温度 : 200°C

### (1) $N_2$ ガス中で形成された膜の磁気特性

ガラス基板、ポリイミドフ

ィルム共に200 °Cに保った基

板上に、 $N_2$  ガス中で Fe-N

膜を形成したもののが磁気特性

を測定した。

各々の膜の構造は、先の X

線回折ならびに RHEED か

ら、ガラス基板上の膜は

$\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N の fcc 構造を持

ち、ポリイミドフィルム上の

膜は  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N の hcp 構造

を持ったものであることが判

明している。えられた磁気特

性の結果を図7.13に示す。こ

の条件下でえられた膜は、ガ

ラス基板上にえられた膜の方

が、残留磁化 (Br)、飽和磁

化 (Ms) 共に大きいが保持力

(Hc) は小さくなっている。

ポリイミドフィルム上ではこ

の現象は逆になっている。

<sup>12)</sup>

高橋らの研究によると、

Fe-N 膜の磁気特性は膜のも

つ結晶構造により決定され、

Fe<sub>4</sub>N (fcc 構造) の方が

Fe<sub>3</sub>N (hcp 構造) より

Ms が大きいと報告しており、本結果もこれに一致する。

$1 \times 10^{-3}$  Torr の  $N_2$  ガス中で、200 °Cに保ったガラス基板に、-1000 V の基板電位を印

加し、成膜中の高周波電力を変化させた場合の Ms 値を求めた。その結果を図7.14 に示す。

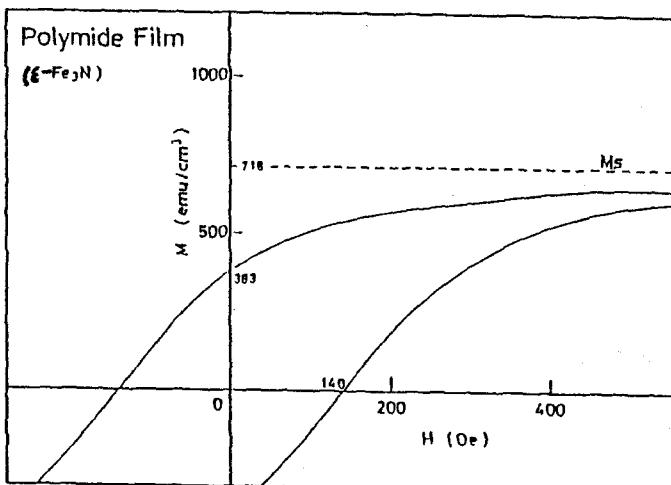
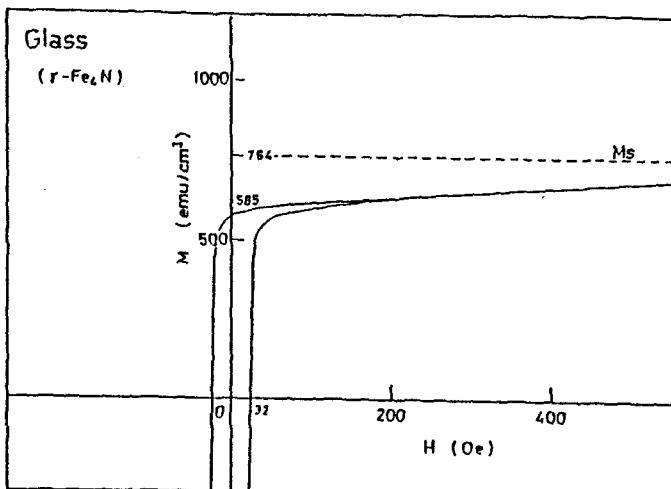


図7.13  $N_2$  ガス中でえられた Fe-N 膜の磁気特性

- $N_2$  ガス圧 :  $1 \times 10^{-3}$  Torr
- 基板電位 : -1000 V
- 基板温度 : 200 °C

高周波電力200 W の場合に  $M_s$  が最も高く、電力がそれより高くても低くても  $M_s$  は低下する。しかしこの程度の  $M_s$  の変化では、高周波電力の依存性が大きいとは言えない。100 W の場合は、Fe と Nとの反応があまり進まず膜は Fe 過剰になっており、逆に 300 W, 400 W では、比較的効率よく Fe や N イオン化が行なわれ、N 過剰の膜がえられているものと思われる。よって高周波電力が200 W の時が、最も  $Fe_4N$  に近い組成比になるものと考えられる。

## (2) $NH_3$ ガス中で形成された膜の磁気特性

$N_2$  ガス中の場合と同様に、200 °C に保ったガラス基板とポリイミドフィルム上に、 $NH_3$  ガス中で Fe-N 膜を形成し、磁気特性を測定した

$NH_3$  ガス中で成膜した Fe-N 膜は、ガラス基板、ポリイミドフィルムいずれの基板上でも  $r$ - $Fe_4N$  (f c c) 構造を形成していることが、X線回折ならびに RHEED の解析から明らかになっている。各々の膜が持つ磁気特性を図7.15に示す。

同じ  $r$ - $Fe_4N$  構造を持つ膜でも、ポリイミドフィルム上に形成された膜の方が、 $M_s$  がやや大きな値を示しており、 $B_r$  の値もガラス基板上の膜に比較し、1.8倍程度大きくなっている。しかし  $H_c$  は両者共に同様の値である。

これらの原因は不明であるが、両者の膜を SEM で観測したところ、ガラス基板上にえられた膜は、直徑が  $0.2 \mu m \sim 0.5 \mu m$  程度の大きな粒子が多数観測された。一方ポリイミドフィルム

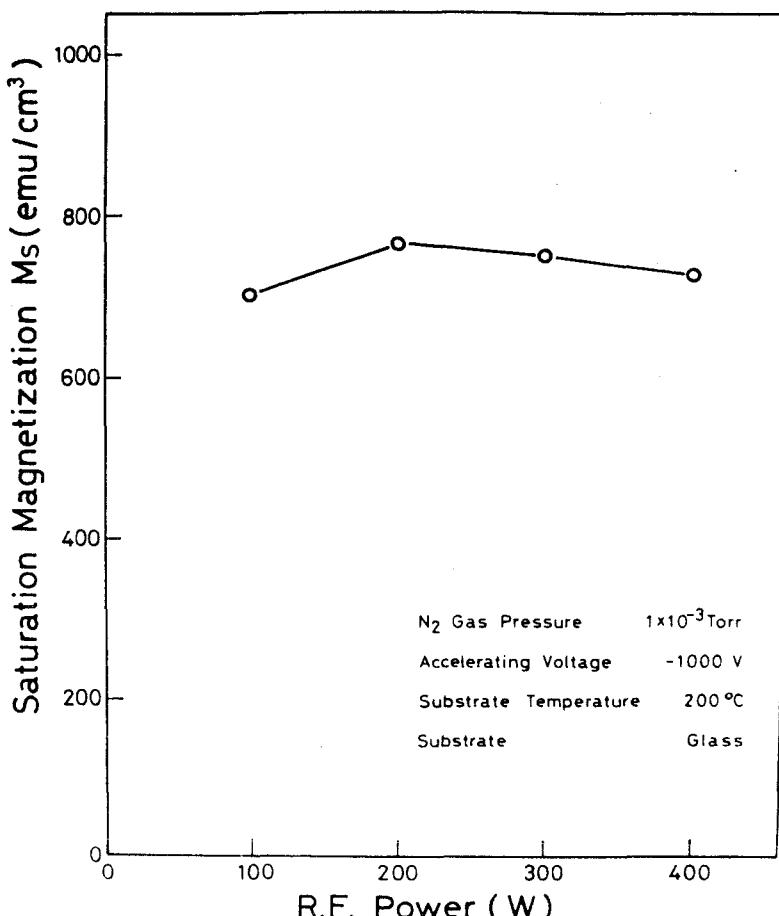


図7.14 Fe-N 膜の飽和磁化  
 $N_2$  ガス圧 :  $1 \times 10^{-3}$  Torr  
 基板電位 : -1000 V  
 基板温度 : 200°C

上にえられた膜は、直徑が0.1  $\mu\text{m}$  程度の粒子が多数あるのみで、特別大きな形状の粒子は観測されていない。全般的にガラス基板上にえられた膜の方が粒子径が大きく、膜面の凹凸も激しいが、ポリイミドフィルム上にえられた膜は粒子径も小さく、緻密に粒子が成長しているのが観測される。このような膜成長過程における粒径や膜構造が、磁気特性に影響をおよぼしているものと考えられる。

### (3) 基板電位と磁気特性

Fe-N膜の成膜条件の一つに、基板電位がある。えられた膜の表面状態や結晶性が基板電位に大きく依存することは、前項で示した。 $3 \times 10^{-4}$  Torr の  $\text{NH}_3$  ガス中で高周波電力200 W の条件下で、200 °C のガラス基板上に Fe-N膜を形成した。代表的な基板電位の条件として、0 V の場合と-1000 V の場合を選び、各々の磁気特性を図7.16に示す。

両方の膜とも  $B_r$ ,  $H_c$  の値はほぼ同様である。しかし  $M_s$  値は、-1000 V の基板電位を印加してえられた膜の方がかなり大きい値を持つことが明らかになった。この膜はX線回折と RHEEDの結果から、強い  $\tau\text{-Fe}_4\text{N}$  (200)面のみの結晶配向を示すことから、膜内の結晶面

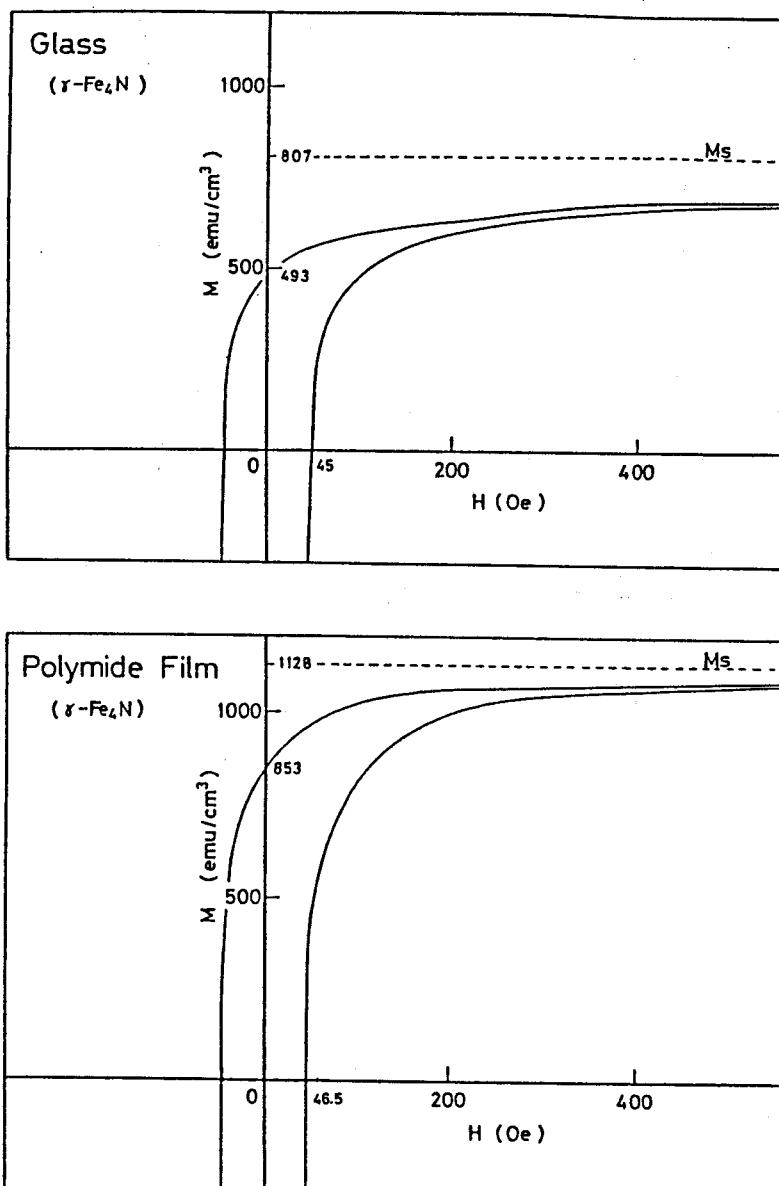


図7.15  $\text{NH}_3$  ガス中でえられた Fe-N膜の磁気特性

- $\text{NH}_3$  ガス圧 :  $1 \times 10^{-3}$  Torr
- 高周波電力 : 200W
- 基板電位 : -1000V
- 基板温度 : 200°C

が単結晶に近い状態にあるため、膜を構成している Fe や N 原子の各々が持つ磁気的性質が、一方向に揃い一種の磁気異方性を示しているものと推定できる。

#### 7.4.5 斜め蒸着効果

基板面に対し、付着粒子がある角度を持って入射し、膜形成が行なわれる斜め蒸着には、色々な効果があることが、以前から報告されている。<sup>34)</sup> この方法は磁性膜にもとり入れられており、保持力 (H<sub>c</sub>) が粒子の入射角の増加と共に大きくなることが示されている。<sup>35)</sup> これは金属の入射方向に傾いた纖維状あるいは自己陰影効果によるまゆ形構造に組織が発達するため、磁気特性が入射角に依存して変化するためとされている。

本実験においても同様の効果を見出すために、斜め蒸着を行った。

$3 \times 10^{-4}$  Torr の NH<sub>3</sub> ガス中で、200 W の高周波電力、-1000 V の基板電位を印加し、200 °C に保ったガラス基板上に成膜した。

粒子の入射角は、基板と垂直方向を 0 度とし 70 度まで可変した。各々の角度で、えられた膜の Ms 値を求めた。その結果を図 7.17 に示す。上記の条件下でえられた膜は、X 線回折と RHEED による解析の結果、 $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N (200) 面が強く配向した単結晶に近い膜であることがすでに判明している。図 7.17 から粒子の入射角が大きくなるに従って、Ms が減少していくことが明確に現われている。これは、粒子の入射角が高角度になるに従い、膜厚が薄くなることと、膜に色々な結晶方位が現われることが推測される。

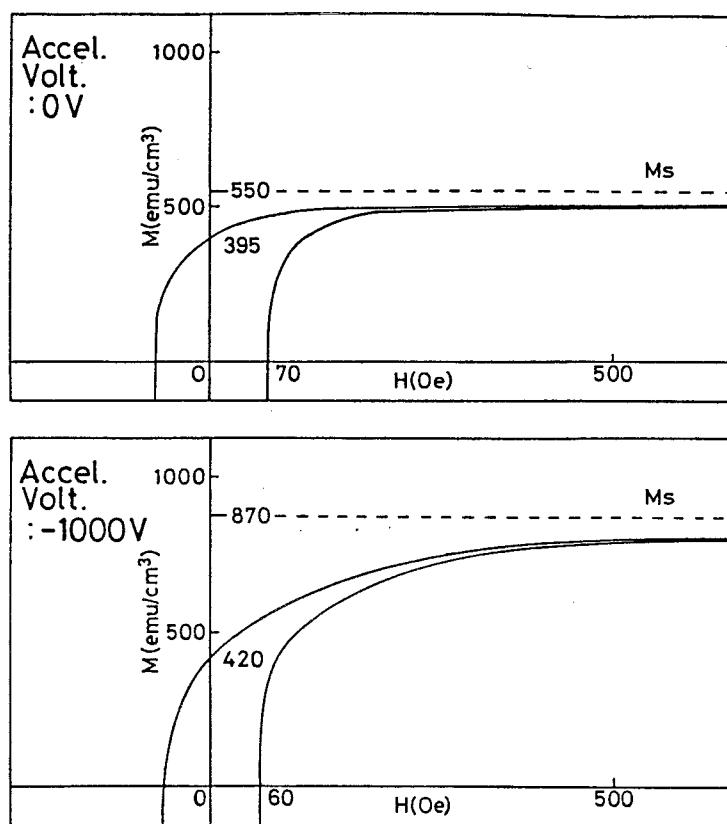


図 7.16 基板電位の違いによる磁気特性

- NH<sub>3</sub> ガス圧 :  $3 \times 10^{-4}$  Torr
- 基板温度 : 200 °C
- 高周波電力 : 200 W

しかし  $H_c$  は60度付近に150  
(Oe)～230(Oe) 程度の値で  
ピークを示し、70度では100(Oe)  
に減少した。

以上の結果から斜め蒸着効果  
は、 $M_s$  を減少させることと、  
60度付近に大きい  $H_c$  を示すこ  
とが見出され、この両方を同時  
に考慮すれば、ある程度実用的  
な磁性膜がえられると考えられ  
る。

これら斜め蒸着に対する色々  
な効果は、纖維状の結晶粒配列  
<sup>36)</sup>を考慮した結晶磁気異方性、粒  
子が柱状に成長する形状異方性、  
成膜過程で起こる表面エネルギー  
変化が起因する異方的な張力  
ひずみ、などによることが原因  
とされている。本実験において  
も斜め蒸着に対しては、Spelio-  
<sup>35)</sup>  
tis らの報告と類似の効果が見出  
されたが、その主因は上記のよううなことが十分考えられる。

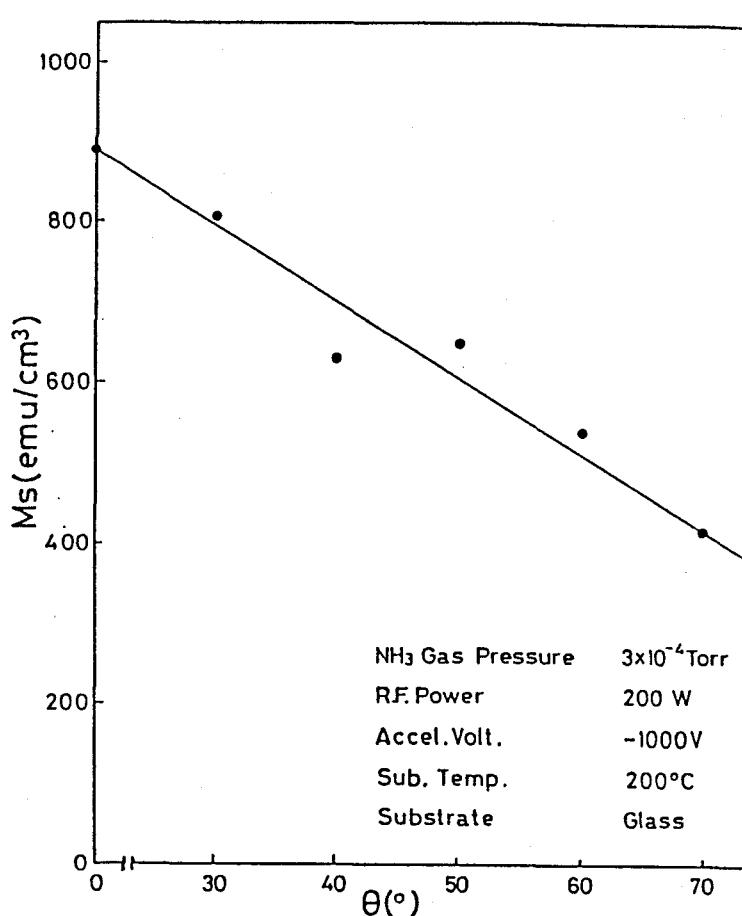


図7.17 Fe-N膜の斜方向蒸着効果  
○ NH<sub>3</sub> ガス圧 :  $3 \times 10^{-4}$  Torr  
○ 基板温度 : 200°C

## § 7.5 結 言

反応性高周波イオンプレーティング法を用いて、 Fe-N 膜の形成を行ない、色々の成膜条件下における効果や膜構造の解析を行ない、代表的な条件下でえられた Fe-N 膜の磁気特性を測定した。成膜は、  $N_2$  ガス中と  $NH_3$  ガス中とに分けて行なった。 $N_2$ 、  $NH_3$  共に Fe と良く反応することが確認でき、特に  $NH_3$  ガス中で形成された膜は、 X 線回折の結果、未反応の  $\alpha$  Fe の回折ピークがほとんど見られず、  $N_2$  ガス中で形成された膜に比較し、反応効果が良いことが明らかになった。

膜形成中の高周波電力による効果は、本実験範囲内では、特に大きい影響は見られなかった。これは両方のガスが共に  $1 \times 10^{-3}$  Torr の比較的成膜には高い圧力であったためと思われ、いずれの高周波電力の下でもえられた膜は  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N 構造のみを示すことが確認された。

$N_2$  ガス中における成膜において、基板温度を変えた場合に、 Fe と N 原子の組成比による結晶構造に、多少の変化が見られた。基板温度が低い場合には、 Fe<sub>2</sub>N、  $\varepsilon$ -Fe<sub>3</sub>N の X 線回折ピークが確認され、基板温度が高くなると  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N、  $\alpha$  Fe の回折ピークに変化して行く。結果的に基板温度の上昇と共に、 N 原子が離脱して行くような現象があることが明らかになった。これは Fe-N の相図から高温領域では比較的 N 原子の少ない  $\alpha$ 、  $\gamma$  相が形成されることと一致している。一方基板に印加した負電位による効果も明確に現われ、基板電位の上昇と共に一つの回折ピークのみになり、それがさらに鋭いピークとなり、基板面に対し一つの結晶配向面を持つように原子配列が行われ、 R H E E D パターンの解析からも単結晶に近づくことが明らかになった。この傾向は  $N_2$ 、  $NH_3$  どちらの成膜においても全く同様である。

代表的な条件下においてえられた Fe-N 膜の磁気特性を測定し、 B-H ループを描き、主に飽和磁化 (Ms) について検討した。比較的大きな Ms 値を示すのは、  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N (200) 面が鋭い回折ピークを有する膜である事が明らかになった。この成膜条件を検討すると、  $NH_3$  ガス中で高い負の基板電位を印加してえられた膜が良いことがわかった。

本章では Fe-N 膜の磁気特性は、バルクと同様に結晶構造により決定される因子が大きく、膜の成長方向に対する磁気異方性も有ることを明らかにした。このことは斜め蒸着効果にも比較的顕著に現われ、保磁力 (Hc) が明確に角度依存性を持つことからも十分推測することができる。

本研究に用いた成膜法は、プラズマ化した反応性ガス分子と蒸発金属量を各々別々に制御できる所に特長を持つため、さらに細かい成膜条件の設定を行えば、高橋らが明らかにした Fe よりも磁気モーメントの高い Fe<sub>8</sub>N の混在した膜を、えることも十分可能であると考えられる。

## 第7章 参考文献

- 1) M. S. Boils ; J. Appl. Phys., 26, 975 (1955)
- 2) 桜井良文編；磁気工学講座5，「磁気性薄膜工学」，P.1 (1977) 丸善
- 3) E. Kay ; J. Appl. Phys. Suppl., 32, 99 (1961)
- 4) E. I. Alessandrini ; J. Appl. Phys., 35, 1606 (1964)
- 5) J. F. Freedman ; J. Appl. Phys., 36, 964 (1965)
- 6) M. H. Rancombe and A. J. Noreika ; J. Appl. Phys., Suppl., 32, 97 (1961)
- 7) M. C. Paul and M. M. Hanson ; J. Appl. Phys., 37, 3743 (1966)
- 8) R. L. Comstock and E. B. Moore ; IBM. J. Res. & Develop. 18-6, 556 (1974)
- 9) 広畠優子，阿部哲也，山科俊郎；真空，21, 73 (1978)
- 10) S. Iwasaki and K. Ouchi ; IEE Trans. Magn., MAG-14, 849 (1978)
- 11) S. Hirono, Y. Maeda and I. Hatakeyama ; Japan J. Appl. Phys., 20, L571 (1981)
- 12) T. K. Kim and M. Takahashi ; J. Appl. Lett., 20, 492 (1972)
- 13) 高橋 実；固体物理，7, 483 (1972)
- 14) K. H. Jack ; Proc. Roy. Soc. London, A 195, 34 (1948)
- 15) K. H. Jack ; Proc. Roy. Soc. London, A 208, 200 (1948)
- 16) K. H. Jack ; Proc. Roy. Soc. London, A 208, 216 (1951)
- 17) K. Mitsuoka, H. Miyajima, H. Ino and S. Chikazumi ; J. Phys. Soc. Japan, 53, 2381 (1984)
- 18) 桐山良一，桐山秀子；構造無機化学，P.201, (1975) 共立出版
- 19) N. Deristofaro and R. Kaplow ; Metall. Trans., 8A, 425 (1977)
- 20) 日本金属学会編，金属物性基礎講座 (1)，金属物性入門 P.123 (1977) 丸善
- 21) 喜多英治，田崎 明；固体物理，11, 721 (1984)
- 22) A. Kano, N. S. Kazama and H. Fujimori ; J. Appl. Phys., 53, 8332 (1982)
- 23) C. Lo, S. V. Krishnaswamy, L. U. Mulay and R. A. Difffenbach ; J. Appl. Phys., 53, 2745 (1982)
- 24) B. C. Frazer ; Phys. Rev., 112, 751 (1958)
- 25) 目方 守，高木秀夫；日本金属学会会報，4, 379 (1965)
- 26) S. Nagakura ; J. Phys. Soc. Japan, 25, 488 (1968)

- 27) K. Amaya, Y. Ajiro, H. Yasuoka, H. Abe, M. Matsuura and A. Hirai ;  
J. Phys. Soc. Japan, 19, 413 (1964)
- 28) A. J. Nozik, J. C. Wood and G. Haacke ; Solid State Commun., 7, 1677 (1969)
- 29) M. Mekata, H. Yoshimura and H. Takaki ; J. Phys. Soc. Japan, 33, 62 (1972)
- 30) G. M. Chen, N. K. Jaggi, J. B. Butt, E. B. Yet and L. H. Schwartz ;  
J. Phys. Chem., 87, 5326 (1983)
- 31) 長島勝法, 柏木邦宏, 村山洋一; 第29回応用物理学関係連合講演会予稿集, 3 p D 4,  
東京理科大 (1982)
- 32) 長島勝法, 柏木邦宏, 村山洋一; 第43回応用物理学会学術講演会 予稿集, 29 a L 6 ,  
九州産業大 (1983)
- 33) 慶伊富長著; 吸着, P65 (1983) 共立出版
- 34) D. O. Smith, M. S. Choen and G. P. Weiss ; J. Appl. Phys., 31, 1755 (1960)
- 35) D. E. Speliotis, G. Bate, T. K. Alstad and J. R. Morrison : J. Appl. Phys.,  
36, 972 (1965)
- 36) 原 一博, 岡本邦人, 繁岡 透, 藤原 浩; 日本金属学会誌, 42, 232 (1978)

従来からある真空蒸着やスパッタリングによる成膜法に対し、低温プラズマを利用したイオンプレーティング法が、1960年代に開発された。種々の方式が考案され、各々の長所、短所はあるものの現在に至っている。

中でも本研究に用いた高周波イオンプレーティングは、従来からの成膜法である真空蒸着と、低圧気体の高周波放電を組み合わせた新しい成膜法である。この方法の最も大きな特長は、反応性ガスの低温プラズマを利用し、化合物薄膜の形成が容易にできることである。

これは成膜過程が気相から固相へ移行する際に、化学反応過程がどこかに存在していることを意味している。したがって蒸発材料や反応ガスの組合せにより、多種多様な薄膜形成ができる利点を持っている。

従来、真空蒸着やスパッターを用いた成膜において、化合物薄膜形成に関する研究は、主に酸化物薄膜に関する研究が大部分を占め、窒化物、炭化物などの薄膜に関する研究は少ない。これは窒化物、炭化物の成膜が容易でなく、それらの物性が詳しく調べられていなかったことが挙げられる。

本研究は、新しい成膜法である高周波イオンプレーティングの原理ならびに特長を明らかにするとともに、本方法を用いて3種類の窒化物薄膜を形成し、成膜条件と膜構造、結晶構造との関連性を見出すことを目的として行なったものである。

各章における研究結果は次のように要約できる。

第1章では、これまでに行なわれたイオンプレーティングについて概観するとともに、イオンプレーティングを用いた窒化物薄膜に関する研究の動向についても概観し、本研究の目的および意義を明らかにした。

第2章では、本研究に使用した高周波イオンプレーティング装置の、基礎的な諸特性を測定した。安定なプラズマをえるために、放電特性を求め、高周波電力、基板電位が放電特性に影響をあたえることを明らかにした。カソード電流を測定することにより、蒸発金属のイオン化率を推定し、直流イオンプレーティングに比較し、イオン化率の良いことを明らかにした。

さらに放電内の電子温度を測定し、測定上の誤差はあるものの、理論的に述べられている特性と同様の結果を得ることができ、安定な放電が維持されていることを明らかにした。O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、

$\text{NH}_3$  の 3 種類の反応性ガスは、同一測定条件下では、 $\text{O}_2$  が一番電子温度が高いことが明らかになり、気相中の化学反応も酸化反応が一番起こりやすく、それに比較し窒素化反応は起こりにくいことを明らかにした。

第3章では、高周波イオンプレーティングにおける薄膜形成時の諸効果や特長を詳述した。金を蒸発した際の基板への電流密度を測定することにより、直流イオンプレーティングより蒸発金属のイオン化率が良いことを明らかにした。

さらに高周波イオンプレーティングの効果を見出すために、真空蒸着、直流イオンプレーティングとの比較を行ない、成膜条件が膜厚や、膜の表面抵抗におよぼす影響を調べ、プラズマ中の成膜法の効果を見出した。

岩塩の(001)劈開面を基板とし、金の成膜を種々の条件下で行ない、透過型電子顕微鏡 (TEM) と走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察を行なった。真空蒸着に比べ高周波イオンプレーティングは、薄膜形成初期における核形成密度が 5 倍程高く、低温基板でもエピタキシーが起こりやすいことを示し、膜の Morphology が成膜中のガス圧、成膜速度、基板電位などの諸条件により、大きく影響を受けることも明らかにした。またプラズマの物理的効果も明らかにした。

第4章では、5章から7章にかけて行なう、反応性イオンプレーティングにおける化学反応を、実験結果から推論した。

本研究では窒化物薄膜の形成を行なうために、窒素の励起状態を分類して示すとともに、イオンプレーティングの系内で蒸発金属が種々の励起状態にある窒素と化学反応を示す過程を、実験事実から推論し、系内で起こっていると思われる反応過程を、化学式を用いて明らかにした。

さらに化学反応の目安となる内部エネルギー ( $\Delta G_r$ ) と、エンタルピー ( $\Delta H_r$ ) を簡単な化学熱力学による計算から求めた。

窒化アルミニウムの場合、反応ガスとして  $\text{N}_2$  と  $\text{NH}_3$  を用いた化学反応式を考え、 $\Delta G_r$  ならびに  $\Delta H_r$  を求めた。

その結果、窒化反応の過程では、 $\text{N}_2$  ガスよりも  $\text{NH}_3$  ガスの方が化学反応が起こりやすいことを明らかにした。この結果はすべて後章の実験結果とも一致している。

第5章では、窒化物の高温電子材料の 1 つである  $\text{AlN}$  をとり上げ、 $\text{AlN}$  膜の形成と膜構造、結晶構造に関する研究をまとめた。

まず  $\text{AlN}$  の結晶構造 (hexagonal) を持った膜が形成できることを RHEED により明らかにし、赤外分光特性、透過度の判定を行なった。その結果  $\text{AlN}$  膜は可視光領域においては無色透明で、IR の測定からは 15~16 ( $\mu\text{m}$ ) の所に吸収を持つことが判明した。

反応ガスに  $\text{N}_2$  を用いた場合と、 $\text{NH}_3$  を用いた場合とに分けて実験を行ない、基板には  $\text{Si}(111)$  面と  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (111) 面を使用した。

$\text{N}_2$ 、 $\text{NH}_3$  いずれを使用した場合でも、 $\text{AlN}$  の蒸発速度の制御を行なえば、他の成膜条件が変化しても、 $\text{AlN}$  膜の形成ができることが判明した。さらに  $\text{Si}$  と  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  両基板の格子定数と、 $\text{AlN}$  の格子定数からエピタキシーの起こりやすさの目安となるミスフィットを計算し、 $(\text{AlN}/\text{Si})$  より  $(\text{AlN}/\text{MgAl}_2\text{O}_4)$  の方がエピタキシーが起こりやすいことを見出し、実験結果も計算結果に一致することを明らかにした。

$(\text{AlN}/\text{MgAl}_2\text{O}_4)$  の組合せでは、RHEED による結晶構造解析を行なった。 $\text{AlN}$  膜に対し電子線の入射方向を変えて測定を行ない解析し、基板に対し  $\text{AlN}$  膜の c 軸が垂直に配向していることを見出し、基板結晶と  $\text{AlN}$  膜の方位配列の関係を明らかにした。

$\text{NH}_3$  ガス中でスピネル基板上に成膜した  $\text{AlN}$  膜には、六角形の Hexagonal facets が SEM により観測され、RHEED の解析結果と一致していることも明らかにした。

第6章では、優れた表面処理材としての Cr-N 膜の形成をとり上げ、成膜条件と硬さ、組成比、結晶構造に関する研究をまとめた。

Cr-N 膜は結晶形に Cubic 構造を持つ  $\text{CrN}$  と Hexagonal 構造を持つ  $\beta\text{-Cr}_2\text{N}$  がある。まず成膜条件によりいずれの構造がえられるかを X 線回折を用いて調べた。その結果 Cr の蒸発速度と反応中の  $\text{N}_2$  ガス圧が Cr-N 膜の構造に影響をおよぼすことを明らかにした。

さらに負の基板電位の上昇とともに、 $\beta\text{-Cr}_2\text{N}$  から Cr 過剰の膜へ変化して行くことも明らかにした。

Cr-N 膜の硬さを調べ、硬い膜は成膜速度の比較的遅い方ででき易いことを見出すとともに、Cr と N の組成比では、Cr が 65~85% 程度の膜が一番硬いことを明らかにした。またこの程度の組成比の膜は、 $\beta\text{-Cr}_2\text{N}$  であることが判明し、二つの結晶構造を持つ Cr-N 膜を、表面処理の観点から見るとともに、硬さ、膜面の構造、クラックなどの現象の有無などを考慮すると、 $\text{CrN}$  よりも  $\beta\text{-Cr}_2\text{N}$  の方が優れていることを明らかにした。

第7章では、窒化物系の磁性体として、従来からあまり行なわれていない Fe-N 膜の形成と、結晶構造、磁気特性などに関する研究をまとめた。

Fe-Nの構造は、 $\alpha$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>、 $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N、 $\varepsilon$ -Fe<sub>x</sub>Nがあり、各々結晶形や磁気特性も異なる。

ガラスとポリイミドフィルムを基板にし、N<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>ガス中でFe-N膜を形成した。

成膜条件とFe-N構造との関係を、X線回折により調べ、 $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N構造が、いずれの成膜条件下においても現われ、本方法においては $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N構造がえられやすいことを明らかにした。

磁気特性は、全般にNH<sub>3</sub>ガス中で合成されたFe-N膜の方がMsが大きく、負の基板電位を印加してもMsが大きくなることが明らかになった。

さらに斜方向蒸着効果に対する磁気特性も調べた。粒子の入射角の増加は、飽和磁化(Ms)を減少させるが、60度附近に大きい保持力(Hc)を示すことを明らかにした。

FeよりもMsの大きいFe<sub>8</sub>Nは、本実験ではえられなかったが、大部分のFe-N膜は $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N構造を示し、比較的安定したFe-N膜がえられることも明らかにした。

以上の研究により次のことが結論される。

本研究に用いた高周波イオンプレーティングは、低圧気体における高周波放電と真空蒸着を組み合わせた新しい成膜法である。

えられた薄膜は、形成初期段階からイオンの効果が多く見られ、真空蒸着とは様相を異にしている。

反応性ガスと蒸発金属の組み合わせにより、多くの化合物薄膜がえられることや、真空蒸着に比べストイキオメトリー(stoichiometry)のすぐれた薄膜がえられる。

また本方法では固体、液体で存在する有機物質でも、ある種の条件下では、容易に有機薄膜の形成ができることも一つの特長である。

以上本研究を総括すると、新しい薄膜形成法である高周波イオンプレーティングを開発し、その原理、諸特性を調べ、薄膜形成過程における諸効果を研究した。さらに化学反応を有効に利用した反応性高周波イオンプレーティングにより3種類の窒化膜形成を行ない、それらの諸物性や特性を調べ、成膜条件と膜構造ならびに結晶構造との関連を研究した。

## 謝　　辞

本論文をまとめるにあたり、懇篤な御指導と御助言を賜わり、周密に御校閲の労をとっていただきました大阪大学基礎工学部 難波 進教授に心から感謝の意を表するとともに、厚く御礼申し上げます。

また、本論文を御校閲賜わり御指導を頂いた大阪大学基礎工学部 末田 正教授、浜川圭弘教授、山本錠彦教授ならびに大阪大学工学部 平木昭夫教授に深く感謝の意を表するとともに厚く御礼申し上げます。

本研究は、東洋大学工学部電気工学教室において、村山洋一教授の御指導の下に行われたものであり、研究を遂行するにあたり、終始御指導ならびに御助言を賜わりました村山洋一教授に感謝の意を表するとともに、心から御礼申し上げます。

また、本研究を遂行するにあたり、有益な御指導ならびに御助言をいただきました東洋大学工学部 増山昭夫教授に深く感謝いたすとともに、電気工学教室の諸先生方には、多くの面で御指導をいただき厚く御礼申し上げます。

また、研究を遂行する過程で協力をいただいた東洋大学工学部物性研究室の諸兄に深く感謝いたします。

# 発表論文一覧

## 研究論文

1. 村山洋一, 柏木邦宏: 真空, Vol.13, No. 6, 204(1979)  
「PbO 真空蒸着膜」
2. Y. Murayama, K. Kashiwagi and M. Matsumoto: J. Phy. Soc. Japan, Vol. 31, 303(1970)  
「Effects of Electric Field on the Growth of Gold Thin Films Evaporated in Vacuo」
3. 村山洋一, 松本政之, 柏木邦宏: 応用物理, Vol. 43, No. 7, 687(1974)  
「高周波イオンプレーティング装置」
4. Y. Murayama and K. Kashiwagi: Proc. 7th Intern. Vac. Congr. & 3rd Intern. Conf. Solid Surfaces, 1721 (Vienna 1977)  
「EFFECT OF ELECTRIC FIELDS ON THE GROWTH PROCESSES OF GOLD FILMS FORMED ON NaCl SURFACES BY R.F. ION PLATING」
5. Y. Murayama and K. Kashiwagi and M. Kikuchi: J. Vac. Sci. and Technol., Vol. 17, No. 4 796(1980)  
「Aluminum nitride films by rf ion plating」
6. K. Kashiwagi and Y. Murayama: Proc. 9th Intern. Vac. Congr. & 5rd Intern. Conf. Solid Surface (Madrid 1983)  
「Chromium Nitride Films synthesized by rf reactive ion plating」
7. 柏木邦宏, 村山洋一: 金属表面技術, Vol. 35, No. 1, 32(1985)  
「イオンプレーティングによる薄膜形成過程におけるイオン効果」
8. K. Kashiwagi, K. Kobayashi, A. Masuyama and M. Murayama: J. Vac. Sci. and Technol., to be published  
「Cromium Nitride Films synthesized by rf reactive ion plating」

## 各種研究会発表資料

1. 村山洋一, 松本政之, 柏木邦宏: 電気学会 電子装置研究会 EDD-74-25 1974 年2月  
「高周波励起形イオンプレーティング用イオン源とそれにより作られた膜の構造」
2. 柏木邦宏, 雨宮 昭, 村山洋一: 電子通信学会 超音波技術研究会 US-77-25  
1977年7月  
「反応性rfイオンプレーティング法によるAlN 膜の合成」
3. 渡辺孝夫, 柏木邦宏, 村山洋一: 日本学術振興会 薄膜131 委員会 第102回研究会  
1980年5月  
「反応性イオンプレーティング法による化合物薄膜」
4. 柏木邦宏, 村山洋一: 電気学会 電子材料研究会 EFM-81-35 1981 年10月  
「イオンビームエピタキシー法によるⅢ-V族化合物半導体の合成」
5. 柏木邦宏, 橋本正広, 村山洋一: 電気学会 絶縁材料, 電子材料合同研究会  
EIM-85-46, EFM-85-25 1985年5月  
「蒸発機構を有するプラズマ重合によりえられた導電性高分子膜の特性」
6. 柏木邦宏, 村山洋一: 電気学会 放電研究会 1985 年5月  
「プラズマイオンプロセスによる化合物薄膜の形成」

## 総説及び角説

1. 柏木邦宏: IONICS, No.2 (1978)  
「RF式イオンプレーティング技術の実際- その1-」
2. 柏木邦宏: IONIC, No.3 (1978)  
「RF式イオンプレーティング技術の実際- その2-」
3. 村山洋一, 松本政之, 柏木邦宏: 応用物理, Vol.47, No.5, 485 (1978)  
「イオンプレーティング」
4. 柏木邦宏: 金属表面技術, Vol.30, No.5, 232 (1979)  
「特集- ドライな表面処理, イオンプレーティング」
5. 村山洋一, 柏木邦宏: 機械の研究, Vol.33, No.6, 687 (1981)  
「プラズマを利用した表面処理技術」
6. 村山洋一, 柏木邦宏: 表面, Vol.19, No.11, 606 (1981)  
「ポリマーフィルムに対する金属蒸着技術の進歩」
7. 村山洋一, 柏木邦宏: Semiconductor World, Vol.1, No.6 (1982)  
「特集- プラズマ, プラズマを利用した表面処理装置」
8. 村山洋一, 柏木邦宏: 実務表面技術, Vol.29, No.1, 47 (1982)  
「特集- プラスチックのドライプレーティング,  
プラスチックへのイオンプレーティング」
9. 村山洋一, 柏木邦宏: 月刊 機能材料, Vol.3, No.3, 24 (1983)  
「プラズマ反応による薄膜の製造法とその応用」
10. 柏木邦宏: プラスチックス, Vol.34, No.4, 97 (1983)  
「特集- プラスチックスの表面硬化技術, イオンプレーティングによる表面硬化」

C r - N 系 A S T M カード

6 - 0694 MAJOR CORRECTION

1-1232 MAJOR CORRECTION

3388 d 1-1227	2.10	2.38	2.22	2.38	B-Cr <sub>2</sub> N
I/I <sub>1</sub> 1-1232	100	25	25	25	
BETA CHROMIUM NITRIDE					
Rad. MoK <sub>α</sub> $\lambda$ 0.709	Filter ZnO <sub>2</sub>	d Å	I/I <sub>1</sub>	hkl	d Å
Dist. 16 INCHES Cut off CALIBRATED STRIPS	Coll. d corr. abso. ? No	2.38	25	110	
Ref. H <sub>1</sub>		2.22	25	002	
Sys. HEXAGONAL S.G. a = 4.78      b =      c <sub>0</sub> = 4.44 Å      C a $\beta$ Y      Z		2.10	100	111	
Ref. PEARSON "LATTICE SPACINGS AND STRUCTURES OF METALS AND ALLOYS" 1958		1.63	25	112	
		1.38	25	221	
8 a      n w $\beta$ f Y      Sign 2V      D      mp      Color Ref.	1.27	20	113 INDEXED BY SW		
PRESENT WITH Cr REDUCED FROM CrCl <sub>2</sub> SUPERSTRUCTURE FORMATION. HOMOGENEITY RANGE 9.3 - 11.9 % N; A <sub>0</sub> = 4.771 - 4.805, c <sub>0</sub> = 4.448 - 4.479 C = 0.933 - 0.932 (ST. ERIKSSON, JERNKONT. ANN. 118 530-43 1934)					

11-65 MINOR CORRECTION

d	2.07	2.39	1.46	2.39	CrN	CHROMIUM NITRIDE	d Å	1/l <sub>1</sub>	hkl	d Å	1/l <sub>1</sub>	hkl
l/l <sub>1</sub>	100	80	80	80								
Rad. CuK $\alpha$	λ 1.5418	Filter Ni	Dia.	9CM			2.394	80	111			
Cut off	l/l <sub>1</sub>	VISUAL					2.068	100	200			
Ref. TURKDOGAN AND IGNATOWICE, J. IRON STEEL INST. (LONDON) 188 242 (1958)							1.463	80	220			
Sym. Cubic		S.G. Fm3M (225)					1.249	60	311			
a 4.140	b <sub>0</sub>	c <sub>0</sub>	A	C			1.197	30	222			
a	b	γ	Z 4	Dx 6.1			1.034	30	400			
Ref. IBID.							0.9496	50	331			
							.9260	60	420			
							.8460	60	422			
							.7979	30	511			
θ α	θ β	θ γ		Sign								
2V	D 5.9	mp	Color									
Ref. BILZ, Z. PHYSIK. CHEM. B3 229 (1929)												
NaCl type. ELECTRON DIFFRACTION $\lambda_0 = 4.139$ .												
Ref. PINSKER AND AMBROSIANOVA, KRISTALOGRAFIJA, SSSR, 281 (SOVIET PHYSICS - CRYSTALLOGRAPHIC 2 285) (1958)												

F e - N 系 A S T M カード

F e<sub>3</sub> N (1-1236)

d Å	2θ	I / I <sub>0</sub>	h k l
2.38	37.7	20	100
2.19	41.2	25	002
2.09	43.2	100	101
1.61	57.1	25	102
1.37	68.2	25	110
1.24	76.5	25	103
1.16	82.8	20	200
1.14	84.6	10	112

ε - F e<sub>3</sub> N - F e<sub>2</sub> N (3-925)

d Å	2θ	I / I <sub>0</sub>	h k l
2.34	38.4	100	100
2.19	41.1	100	002
2.06	43.8	100	101
1.59	57.8	100	102
1.34	69.9	100	110
1.23	77.2	100	103
1.17	82.0	60	200
1.15	83.7	100	112
1.13	85.5	100	201
1.09	89.5	60	004

(F e<sub>4</sub> N) 4.25C (6-627)

d Å	2θ	I / I <sub>0</sub>	h k l
3.79	23.4	10	100
2.684	33.4	20	110
2.191	41.1	100	111
1.897	47.9	75	200
1.697	53.9	20	210
1.549	59.6	20	211
1.342	70.0	65	220
1.265	75.0	20	221, 300
1.200	79.8	10	310
1.144	84.6	85	311
1.095	89.4	40	222

(F e<sub>2</sub> N) 12O (6-656)

d Å	2θ	I / I <sub>0</sub>	h k l
2.404	37.4	14	020, 210
2.207	40.8	20	002
2.110	42.8	100	021, 211
1.626	56.5	25	022, 212
1.255	75.7	25	023, 213
1.166	82.7	45	232, 402

I / I<sub>0</sub> < 10 以下の h k l あり。  
 Target: CuK $\alpha_1$   
 ( $\lambda = 1.54050 \text{ Å}$ )